

Leiden



HET SULFONISOBOTERZUUR

EN EENIGE ZIJNER DERIVATEN.

J. MOLL VAN CHARANTE.

HET SULFONISOBOTERZUUR

EN EENIGE ZIJNER DERIVATEN.

HET SULFONISOBOTERZUUR EN EENIGE ZIJNER DERIVATEN.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Prof. Dr. H. KAMERLINGH ONNES,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

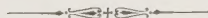
VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Zaterdag 2 Juli 1904, des namiddags te 4 ure,

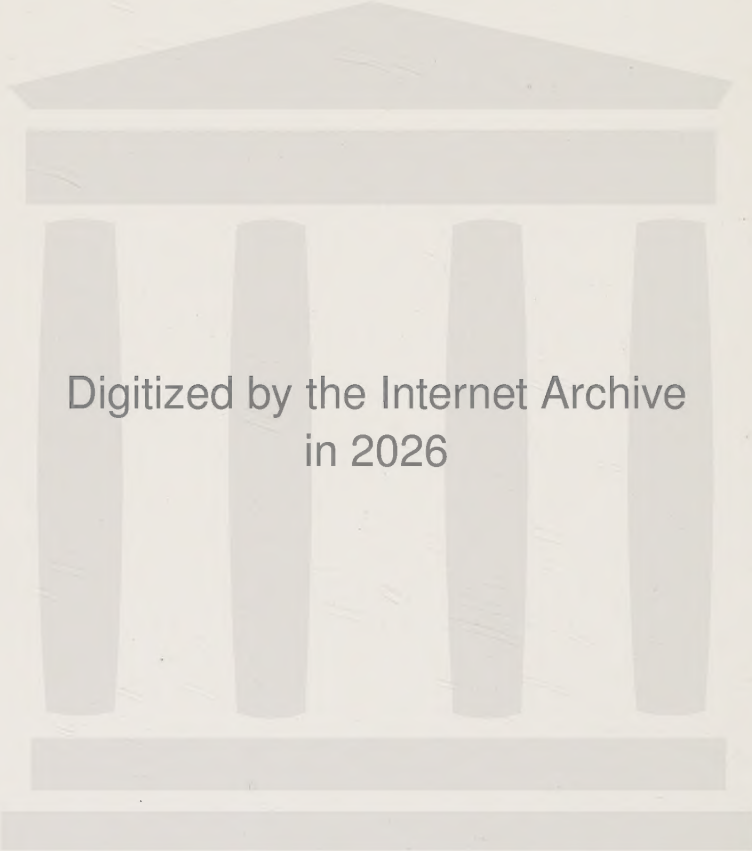
DOOR

JACOB MOLL VAN CHARANTE,

GEBOREN TE ROTTERDAM.



LEIDEN,
A. H. ADRIANI.
1904.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AAN MIJNE MOEDER

EN

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER.

Gaarne grijp ik bij het voltooien van dit proefschrift de gelegenheid aan om U, Hoogleeraren en Oud-hoogleeraren der philosophische faculteit dank te zeggen voor het onderwijs, dat ik van U genoten heb.

U, Hooggeleerde Van Bemmelen dank ik speciaal voor de welwillende leiding en vriendschap, die ik van U ondervond.

Hooggeleerde Franchimont, zeer gewaardeerde Promotor, hartelijk dank voor de leiding, die ik van U mocht ontvangen; voor de liefde voor de wetenschap in het algemeen, en voor de organische chemie in het bijzonder, die gij mij hebt weten in te boezemen; hartelijk dank ook voor den steun, dien ik bij het samenstellen van dit proefschrift, van U ondervond.

Moge ik bij verdere onderzoekingen steeds diezelfde hulp en steun van U ondervinden.

INLEIDING.

Bij de keuze van een onderwerp voor mijne dissertatie vestigde Professor FRANCHIMONT mijne aandacht op de monosulfon-monocarboonzuren, als bijzonder geval van tweebasische zuren, waarin de beide zuurfuncties reeds uit zichzelf verschillend zijn, onafhankelijk van hunne relatieve plaats en van hunne omgeving.

De eigenschappen van de tweebasische zuren in het algemeen zijn nog lang niet voldoende onderzocht en ook de kennis hunner derivaten laat nog veel te wenschen over.

Bij de monosulfon-monocarboonzuren vinden we aan den eenen kant de anorganische sulfongroep en aan den anderen kant de organische carboxylgroep, wier eigenschappen wederkeerig gewijzigd kunnen zijn naar gelang van hun onderlingen stand; terwijl bovendien de overige groepen in het molekuul hun invloed nog kunnen doen gelden en ook daardoor verschil in eigenschappen teweegbrengen.

Door dit grootere verschil der zuurfuncties zullen hier dus vermoedelijk hare individueele eigenschappen sterker op den voorgrond treden, waardoor het dan mogelijk kan worden beide zuurfuncties te zamen of ieder afzonderlijk in reaktie te doen treden met andere chemische lichamen en zoo het hun typeerende onderscheid te leeren kennen.

Waar nu de aromatische sulfoncarboonzuren reeds in verschillende richting onderzocht zijn, is van de aliphatische nog zeer weinig bekend. Toch schijnen de aliphatische sulfoncarboonzuren beter geschikt om de eigenschappen der beide zuurfuncties na te gaan, aangezien deze eigenschappen hier in de meeste gevallen minder sterk gewijzigd worden door het gewoonlijk vrij eenvoudig samengesteld aliphatisch molekuul dan door de meer ingewikkelde aromatische verbindingen.

Ik heb getracht een zoo volledig mogelijk overzicht te geven van hetgeen er bekend is van de aliphatische monosulfon-monocarboonzuren. Hierbij bleek, dat b. v. van het sulfonazijnzuur, dat het langst bekend en het meest onderzocht is, nauwelijks een ester, geen chloriden, geen anhydriden, geen amiden enz. bekend zijn en toch zou juist bij dit en dergelijke zuren, waar de sulfongroep zich in α -stand ten opzichte van de carboxylgroep bevindt, de kennis daarvan van veel belang zijn; de relatieve

stand der beide zuurfuncties toch is hier dichter bijeen dan in de aromatische reeks het geval kan zijn, n.l. aan hetzelfde koolstofatoom. Het verkrijgen nu van het chloride, dat voor de bereiding van vele andere derivaten zoo onmisbaar is, schijnt hier, evenals bij het malonzuur, op moeilijkheden te stuiten, veroorzaakt door de bewegelijkheid van de waterstofatomen der methyleengroep, waaraan de beide zuurfuncties zich bevinden. Dit bezwaar kan, op dezelfde wijze als bij het malonzuur, opgeheven worden door deze beide waterstofatomen te vervangen door methylgroepen en dus van het sulfonisoboterzuur uit te gaan in plaats van het sulfonazijnzuur, ofschoon zich hierdoor weer andere moeilijkheden zouden kunnen voordoen.

Ik besloot derhalve het sulfonisoboterzuur (met de sulfongroep op dezelfde plaats als in het sulfonazijnzuur) te onderzoeken, te trachten er eenige tot nog toe onbekende derivaten van te maken en te zien in hoeverre bij de bereiding hiervan zich de verschillende eigenschappen van sulfon- en carboxylgroep ontpopten.

LITERATUUROVERZICHT.

HOOFDSTUK I.

De aliphatische monosulfon-monocarboonzuren.

De eerste term, het sulfonmierenzuur is niet bekend.

Het sulfonazijnzuur daarentegen is wel bekend en tot nog toe het meest onderzocht. Het is een vast lichaam, dat met één, anderhalf of twee molekulen water kristalliseert; het is buitengewoon hygroscopisch, boven zwavelzuur gedroogd vervloeit het onmiddellijk, zoodra het uit den exsiccator genomen wordt. Reeds MELSENS klaagt er over, dat het om die reden zoo moeilijk te analyseeren is. Bij verwarmen smelt het bij 75° ¹⁾, bij 160° verliest het water, kleurt zich sterk en bij 230° ongeveer ontleedt het zich en ontstaan er koolzuur en azijnzuur; bij nog hoogere temperatuur komt er ook zwaveligzuur vrij. Volgens KÄMMERER en CARIUS ont-

¹⁾ FRANCHIMONT. Rec. 7, p. 28.

leedt de geconcentreerde oplossing zich bij koken in zwavelzuur en azijnzuur. Bij de behandeling met phosphorpentachloride wordt, volgens deze onderzoekers, al de zwavel afgesplitst als chloorsulfuryl, waardoor het lichaam dus als sulfonzuur gekarakteriseerd is, m. a. w., dat de zwavel direct aan de koolstof gebonden is.

Als vormingswijzen vinden we de volgende opgegeven:

1. Uit azijnzuur en zwavelzuuranhydride ¹⁾).
2. Door inwerking van rookend zwavelzuur op acetamide of acetonitril. Deze vormingswijze zou feitelijk neerkomen op de onder 1 vermelde, wanneer, zooals BUCKTON en HOFMANN, de auteurs van deze vormingswijze, meenen, het rookende zwavelzuur zich verbindt met het azijnzuur in statu nascendi ²⁾).
3. Door vermengen van twee molekulen azijnzuuranhydride met één molekuul sterk zwavelzuur, verwarmen op een waterbad en uitgieten in water ³⁾).
4. Uit azijnzuur met chloorsulfonzuur, door verwarmen op 140° ⁴⁾).

¹⁾ MELSENS. Mém. Couronnés et mém. des savants étrangers, de l'Acad. Royale des sciences et belles lettres de Bruxelles. 16. 4 Maart 1843.

²⁾ G. B. BUCKTON en HOFMANN. Ann. 100. p. 141.

³⁾ FRANCHIMONT. Versl. en mededeelingen der kon. Acad. van Wetensch. April 1881.

⁴⁾ BAUMSTARK. Ann. 140. p. 81.

5. Uit twee molekulen acetylchloride en één molekuul zilversulfaat bij verhitten op 120° en behandelen met water ¹⁾).
 6. Uit monochloorazijnzuur en natrium- of ammonium-sulfiet ²⁾).
 7. Door oxydatie met chroomzuur van isaethionzuur ³⁾

$$\text{CH}_2 \text{ OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{ H}.$$
 8. Door oxydatie van thioglycolzuur met salpeterzuur bij zacht verwarmen op een waterbad ⁴⁾).
 9. Door oxydatie van rhodaanazijnzuur met broom en salpeterzuur ⁵⁾).
 10. Door inwerking van salpeterigzuur op carbamid-sulfonazijnzuurkalium.

$$\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_2 \text{ SO}_3 \text{ K} \text{ } ^6).$$
- Ook door verwarmen van carbamidsulfonazijnzuur met bariumhydroxyde ⁷⁾).
11. Door verwarmen van monochloorsulfonazijnzuur

¹⁾ KÄMMERER en CARIUS. Ann. 131. p. 165.

²⁾ COLLMANN. Ann. 148. p. 109. ALEXANDER VON DUNKER. Inaugural Dissertation. Halle a/S. 1885. Beiträge zur Kenntnis der Sulfoessigsäure.

³⁾ CARL. BB. 14. p. 64.

⁴⁾ CARIUS, Ann. 124. p. 53.

⁵⁾ P. CLAEISSON. BB. 10. p. 1350.

⁶⁾ R. ANDREASCH. Mon. 1. p. 446.

⁷⁾ R. ANDREASCH. Mon. 4. p. 132.

met ammoniak op 140—160° of door inwerking van natriumamalgaam op monochloorsulfonazijnzuur¹⁾).

Het sulfonazijnzuur is dus wel op velerlei wijze bereid en deze vormingswijzen zijn meest allen reeds van ouden datum. De oudste, die van MELSENS, uit watervrij azijnzuur en zwavelzuuranhydride dateert reeds van 1843. Wanneer we nagaan wat er verder van bekend is, zoo vinden we vooreerst eenige zouten, deels reeds door MELSENS bereid.

Een *zuur kaliumzout*, dat gemakkelijk in water oplost²⁾. Verder een *neutraal kaliumzout*, dat met één molekuul water kristalliseert. Een *bariumzout* met één of anderhalf molekuul water. Dit zout is, wanneer het zich eenmaal afgezet heeft uit zijn oplossing, zeer moeilijk oplosbaar; bij 20° lost één deel watervrij zout op in 375 deelen water³⁾. Wordt echter het water met een weinig zoutzuur aangezuurd, zoo lost het zout veel beter op⁴⁾. Een *loodzout* met één molekuul water en een *silverzout* met één molekuul water, dat het bij 100° of boven zwavelzuur verliest. Dan een *calciumzout* met één mole-

¹⁾ R. ANDREASCH. Mon. 7. p. 162 en 167.

²⁾ R. ANDREASCH. Mon. 1. p. 446.

³⁾ CARL. BB. 14. p. 64.

⁴⁾ MELSENS. loc. cit.

kuul water, dat het bij 240—250° verliest en dat in heet water moeilijk oplost ¹⁾. Een *ammoniumzout* met één molekuul water, dat aan de lucht vervloeit en bij 110° smelt. Een *neutraal natriumzout* zonder kristalwater. Een *magnesiumzout*, dat watervrij is. Een *strontiumzout*, dat zelfs in heet water zeer moeilijk oplost, daarentegen gemakkelijk in met zoutzuur aangezuurd water. Een watervrij *koperzout* in groene prisma's. Een *zinkzout* met drie molekulen water, die het bij 120° verliest en dat in water gemakkelijk oplost. Een *kwikzout*, dat niet wilde kristalliseeren. Deze laatste zouten zijn allen beschreven door VON DUNKER. Ten slotte verkreeg FRANCHIMONT ²⁾ bij de bereiding van den ester uit het zilverzout en joodaethyl een *zilverzout*, waaraan hij deze samenstelling toekent: één molekuul neutraal zilverzout met twee molekulen sulfonazijnzuur en één molekuul water.

MELSENS verkreeg reeds een esterzuur door chloorwaterstof in absoluten alcohol te leiden, waarin het sulfonazijnzure zilverzout gesuspenderd was. Van dit esterzuur maakte hij een *esterzilverzout*.

VON DUNKER beschrijft een *natriumesterzout*, dat hij bereidde door natriumsulfiet in water opgelost, te laten

¹⁾ VON DUNKER. loc. cit.

²⁾ FRANCHIMONT. Rec. 7. p. 32.

inwerken op monochloorazijnzuren ester. Het kristalliseerde in plaatjes, vervloede aan de lucht en was oplosbaar in absoluten alcohol. Hij slaagde er niet in hieruit andere zouten te verkrijgen, daar het vrije esterzuur gemakkelijk ontleed wordt.

Later trachtte FRANCHIMONT den ester van het sulfonazijnzuur te bereiden door chloorwaterstof te leiden in absoluten alcohol, waarin het bariumzout, het loodzout of het vrije zuur gesuspenderd of opgelost was. Evenals MEISENS verkreeg ook hij geen neutralen ester. Een poging om met zwavelzuur in plaats van met chloorwaterstof te esterificeeren had hetzelfde resultaat. Vervolgens werd het sulfonazijnzuur met phosphorpentachloride behandeld en het reactieprodukt met absoluten alcohol. Ook op deze wijze werd niets bereikt. Beter uitkomsten gaf de inwerking van joodaethyl op het neutrale zilverzout. Hierdoor werd de neutrale ester verkregen door VON DUNKER, die op gelijke wijze een dimethyl- en een dibenzylester bereidde, welke hij echter niet zuiver verkreeg. Op dezelfde wijze werd de ester later door FRANCHIMONT, zonder het onderzoek van VON DUNKER te kennen, bereid en beschreven ¹⁾ als een weinig gekleurde vloeistof, welke opgaven bevestigd werden door MANZELIUS ²⁾.

¹⁾ loc. cit. Rec. 7.

²⁾ MANZELIUS. BB. 21. p. 1550.

Volgens een mondelinge mededeeling van Professor FRANCHIMONT kan de ester in hoog vacuum zonder ontleding gedestilleerd worden en is dan kleurloos.

Verder beproefde FRANCHIMONT, om de analogie van het sulfonazijnzuur met het malonzuur aan te toonen, of ook bij den sulfonazijnzuren ester de waterstofatomen door middel van natrium en joodalkyl door alkylgroepen te vervangen waren. Werkelijk verkreeg hij uit het reaktieprodukt een weinig neutraal sulfonboterzuurzout door extractie met alcohol. Hier is dus een waterstofaatom van het sulfonazijnzuur door een aethylgroep vervangen. Door condensatie van sulfonazijnzuurnatrium met benzaldehyde verkreeg VON DUNKER kaneelzuur, dat herkend werd door een bepaling van het smeltpunt.

De waterstofatomen van de methyleengroep van het sulfonazijnzuurnatrium zijn dus uitgetreden met de zuurstof van het benzaldehyde, terwijl tegelijkertijd de sulfongroep afgesplitst is.

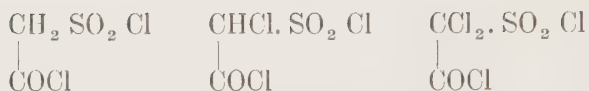
We komen nu aan de pogingen om van het sulfonazijnzuur een chloride te maken. VON DUNKER deelt mede, dat hij het chloride niet heeft kunnen krijgen. KÄMMERER en CARIUS¹⁾ geven op een dichloride ver-

¹⁾ KÄMMERER en CARIUS, Ann. 131. p. 166.

kregen te hebben, dat bij 150° onontleed? zou destilleeren. Dan vinden we een opgave van VOGT¹⁾, die het dichloride van het sulfonazijnzuur met waterstof in statu nascendi zou gereduceerd hebben tot thiaceetzuur. Hij geeft echter helaas niet op, hoe hij het sulfonazijnzuurchloride verkreeg. Verder zijn we beperkt tot de onderzoekingen van RUDOLPH SIEMENS²⁾. Deze laat op één molekuul sulfonazijnzuurnatrium twee molekulen phosphorpentachloride werken. Gedurende de inwerking ontwijkt er chloorwaterstof en na afloop blijkt er ook phosphortrichloride gevormd te zijn. Ten slotte zondert hij een lichaam af, waarin zich volgens zijn analyses drie chlooratomen bevinden n.l. $C_2HO_3SCl_3$ met Kpt. $130-135^{\circ}$ bij 645 mm. druk. Wordt dit lichaam in water gebracht, zoo treedt er warmte-ontwikkeling op en wordt er zuiver koolzuur afgesplitst. Ten slotte blijft er een witte in water onoplosbare stof over, die identiek blijkt te zijn met het trichloormethylsulfonchloride CCl_3-SO_2Cl . Ondanks zijn sluitende analyses meent SIEMENS, dat hij met een mengsel van deze drie lichamen te doen kon hebben:

¹⁾ C. VOGT. Ann. 119. p. 153.

²⁾ RUDOLPH SIEMENS. Inaugural-Dissertation. Jena 1873. Ueber die Ueberführung der Essigschwefelsäure in die Thioglycolsäure. BB. 6. p. 659.



Het ontstane trichloride werd door SIEMENS met tin en zoutzuur tot thioglycolzuur en azijnzuur gereduceerd.

Inwerking van phosphoroxychloride op sulfonazijnzuur verliep niet in de gewenschte richting. SIEMENS meent, dat hierbij misschien een anhydride ontstaan was.

Verder is nog een monochloorsulfonazijnzuur ¹⁾ bekend als een hygroscopische, uit concentrische naalden bestaande kristal massa. Als vormingswijzen worden opgegeven: trichloorazijnzuur in een kokende oplossing van kaliumsulfiet te brengen ¹⁾, de inwerking van chloorsulfonzuur op monochloorazijnzuur ²⁾ en de oxydatie van sulfhydantoïne met kaliumchloraat en zoutzuur ²⁾.

Verschillende zouten zijn er van bereid. Een *kaliumzout*, dat buitengemeen goed kristalliseert; het bevat anderhalf molekuul water, dat het reeds bij 100° verliest. Zonder ontleding kan het tot 165° verhit en met geconcentreerde kaliloog gekookt worden; verhit men daarentegen de waterige oplossing op 140°, zoo treedt er ontleding op, terwijl er zwaveligzuur vrij

¹⁾ RATHKE. Ann. 161. p. 166.

²⁾ R. ANDREASCH. Mon. 7. p. 158.

wordt. Dit zout is zeer oplosbaar in water, en kristalliseert het best uit een chloorkaliumoplossing ¹⁾. Verder een *bariumzout* met één molekuul water, dat het eerst bij 250—260° onder ontleding verliest; een *ammoniumzout* zonder kristalwater, een *loodzout* en een *silverzout* met een half molekuul water, dat het bij 100° loslaat. Door inwerking van broom gaat het over in dibroom-methaansulfonzuur.

Hiermede is alles medegedeeld, wat mij bekend is van het sulfonazijnzuur.

Klimmen we nu op in de reeks, zoo komen we aan de sulfonpropionzuren. Hiervan zijn twee isomere lichamen bekend, n.l. een, waarin de sulfongroep op de α -plaats staat en een, waarin zij zich op de β -plaats bevindt.

Van het α -sulfonpropionzuur vinden we het volgende vermeld:

Het vrije zuur werd door KURBATOW als een dikke stroop verkregen, die in water en alcohol oplosbaar is ²⁾.

De volgende vormingswijzen worden opgegeven:

1. Uit propionzuuramide of -nitril met rookend zwavelzuur. Op deze wijze werd dit lichaam het eerst verkregen door BUCKTON en HOFMANN ³⁾.

¹⁾ RATHKE. Ann. 161. p. 166.

²⁾ KURBATOW. Ann. 173. p. 6.

³⁾ BUCKTON en HOFMANN. Ann. 100. p. 151.

2. Uit twee molekulen propionzuuranhydride en één molekuul sterk zwavelzuur bij verwarmen en uitgieten in water ¹⁾.
3. Uit propionzuur en chloorsulfonzuur.
4. Uit α -chloorpropionzuur en ammoniumsulfiet. Deze beide laatste methoden, met identieke produkten, werden het eerst toegepast door KURBATOW ²⁾.

5. Uit trithiodilactylzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{S}_3 \end{array}$ door oxydatie met broom in waterige oplossing ³⁾.

6. Door additie van kaliumbisulfiet aan akroleïne en oxydatie van het reaktieprodukt met ammoniakale zilveroplossing ⁴⁾.

Bij de onder 2 vermelde methode is niet uitgemaakt of we met een α - of een β -sulfonpropionzuur te maken hebben, voorzoover de aangehaalde publikatie betreft; volgens een mondelinge mededeeling van Professor FRAN-

¹⁾ FRANCHIMONT. Rec. 7. p. 27.

²⁾ KURBATOW. Ann. 173. p. 6.

³⁾ LOVÈN. Journ. prakt. 47 (2.) p. 179.

⁴⁾ KURBATOW loc. cit. en MAX MÜLLER. Inaugural-Dissertation. Göttingen. 1874 Ueber die isomeren Oxysulfonsäuren der Fettreihe. Zie ook BB. 6. p. 1441. In dit referaat van de vermelde dissertatie is abusievelijk sprake van natriumbisulfiet, terwijl dit kaliumbisulfiet moet zijn.

CHIMONT evenwel is hem later gebleken, uit kristalwaterbepalingen en oplosbaarheid van het bariumzout, dat ongetwijfeld het α -sulfonpropionzuur ontstaan was. Bovendien was het gedrag van het bariumzout bij het kristalliseeren volkomen zooals BUCKTON en HOFMANN dit beschrijven.

De, onder 6 meegedeelde, vormingswijze leverde aan MAX MÜLLER een produkt, dat identiek schijnt te zijn met het door BUCKTON en HOFMANN verkregen sulfonpropionzuur. Door reductie van het reactieprodukt werd een oxypropaansulfonzuur verkregen, dat voor identiek gehouden werd met het oxysulfonzuur, dat ontstaat door inwerking van rookend zwavelzuur op propylalcohol. Hieruit besloot hij, dat het sulfonpropionzuur van HOFMANN en BUCKTON hoogst waarschijnlijk de α verbinding is.

ROSENTHAL ¹⁾ laat natriumbisulfiet op akroleïne werken en krijgt dan het β -sulfonpropionzuur, zooals zonder twijfel volgt uit het watergehalte van het bariumzout, dat n.l. vijf molekulen kristalwater bevatte. Zou dus kalium- en natriumbisulfiet bij additie verschillende produkten leveren?

¹⁾ ROSENTHAL. Ann. 233. p. 37.

Van de zouten is het volgende bekend:

Er zijn slechts neutrale zouten bereid. Een *ammoniumzout* met één molekuul water. Een *kaliumzout* met één molekuul water, en evenzoo een *calciumzout* met één molekuul water, (ROSENTHAL), of met twee molekulen water (KURBATOW). Een *cadmiumzout* met twee molekulen water. Een *silverzout* zonder kristalwater, dat zeer moeilijk in water oplosbaar en lichtgevoelig is, in tegenstelling met het β -sulfonpropionzure silverzout, dat geheel lichtbestendig is ¹⁾. Verder een *bariumzout*, waarvan KURBATOW ²⁾ opgeeft, dat het met twee molekulen water kristalliseert, en dat bij 18° één deel watervrij zout oplost in 13,42 deelen water. Van hetzelfde zout geeft LOVÈN ³⁾ op, dat het met anderhalf molekuul water kristalliseert en dat bij 20° één deel watervrij zout in 14,74 deelen water oplost.

Het β -sulfonpropionzuur werd vrij uitgebreid onderzocht door THEODOR ROSENTHAL ⁴⁾. Het vrije zuur, uit het bariumzout met zwavelzuur verkregen, is een weinig gekleurde vloeistof, die eerst na weken lang staan boven zwavelzuur kristalliseert. Het is een hygro-

¹⁾ ROSENTHAL. Ann. 233. p. 27.

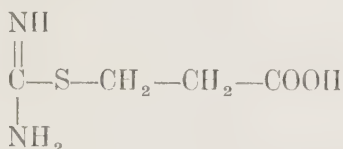
²⁾ KURBATOW. Ann. 173. p. 5.

³⁾ LOVÈN. Journ. prakt. 47 (2) p. 179.

⁴⁾ ROSENTHAL. Ann. 233. p. 15.

scopisch lichaam, dat gemakkelijk in water en in alcohol oplost; daarentegen bijna niet in aether en in 't geheel niet in chloroform en zwavelkoolstof. Gedroogd bij 110° smelt het zuur na afkoeling bij 68—69° en begint zich bij 150° al te ontleden, waarbij het zwart wordt en zwaveligzuur ontwikkelt. Het werd op de volgende wijzen verkregen:

1. Uit β -joodpropionzuur en ammoniumsulfiet ¹⁾).
2. Uit imidocarbaminthiomelkzuur



door oxydatie met kaliumchloraat en zoutzuur of met broom ²⁾).

3. Bij oxydatie van akroleïne-natriumbisulfiet



met ammoniakale zilveroplossing. ROSENTHAL verkrijgt op deze wijze een β -zuur, terwijl MÜLLER ³⁾ een α -zuur zegt gekregen te hebben bij inwerking van kaliumbisulfiet.

4. Door additie van ammoniumbisulfiet aan akrylzuur ¹⁾).

¹⁾ ROSENTHAL, Ann. 233. p. 15.

²⁾ ANDREASCH, Mon. 6. p. 837.

³⁾ MAX MÜLLER, loc. cit.

5. Door oxydatie van benzalsulfonboterzuurkalium met bariumpermanganaat in zure oplossing ¹⁾).

Tal van zouten, zoo neutrale als zure, werden door ROSENTHAL bereid, welke ik hier in het kort wil vermelden.

Vooreerst de neutrale zouten:

Een *kaliumzout* met één molekuul water, dat bij 150° uitgedreven wordt. Een *natriumzout* met één molekuul water, dat bij 250° weggaat. Een *ammoniumzout* met vier molekulen water. Een *calciumzout* met één molekuul water, dat bij 230° nog niet geheel uitgedreven is of met twee en een half molekuul water, dat bij 180° anderhalf molekuul water verliest. Een *magnesiumzout* met vier molekulen water. Een *zinkzout* met vier molekulen water. Een *mangaanzout* met vier molekulen water. Een *loodzout* zonder kristalwater. Een *cadmiumzout* met één molekuul water, dat het tusschen 120 en 130° verliest. Een *koperzout* zonder kristalwater. Een *zilverzout* met een half molekuul water, dat zeer bestendig tegen het licht is en waarvan het kristalwater niet zonder ontleding uitgedreven kan worden. Een *bariumzout*, dat volgens ANDREASCH ²⁾ met vijf molekulen water kristalliseert en

¹⁾ KOHLER. Am. chem. journ. 31. p. 250.

²⁾ ANDREASCH. Mon. 6. p. 838.

deze bij 100° geheel verliest; terwijl één deel watervrij zout bij 16° in 140,88 deelen water oplost. Van ditzelfde zout geeft ROSENTHAL op, dat het zijn vijf molekulen kristalwater eerst bij 120—130° verliest en dat één deel watervrij zout bij 17° in 154,3 deelen water oplost.

Verder zijn nog drie zure zouten bekend, n.l. een *kaliumzout* met één molekuul water, dat zelfs bij verhitting op 200° niet geheel uitgedreven wordt. Een *ammoniumzout* zonder kristalwater en een *zilverzout* met een half molekuul water, dat het niet zonder ontleding verliest en dat lichtbestendig is (ROSENTHAL) of zonder kristalwater (ANDREASCH)¹⁾.

Ook werd beproefd het β -sulfonpropionzuur te esterificeren en wel met behulp van absoluten alcohol en zwavelzuur of chloorwaterstof, waarbij geen resultaat verkregen werd, daar geen mono- of diaethylester ontstaan was. Derhalve neemt ROSENTHAL zijn toevlucht tot de omzetting van het neutrale zilverzout met joodaethyl. Op deze wijze werd de neutrale ester verkregen als een weinig gekleurde vloeistof, die niet zonder ontleding te destilleeren is en in alcohol en aether zeer gemakkelijk oplost.

Bij de inwerking van phosphorpentachloride op het

¹⁾ ANDREASCH. Mon. 6. p. 838.

β -sulfonpropionzuur werd het gewenschte produkt niet verkregen. Het phosphoroxychloride liet zich niet geheel verdrijven door destillatie onder verminderden druk; en uit het reaktieprodukt kon geen zuivere stof verkregen worden. Daarom werd het reaktieprodukt met alcohol behandeld, maar ook nu werd geen homogeen lichaam verkregen.

Den ester, welken ROSENTHAL op deze wijze kreeg, beschouwt hij als een gechloorden aethylester; hij meent, dat bij de werking van phosphorpentachloride op het β -sulfonpropionzuur een van de op α -plaats staande waterstofatomen door chloor vervangen is. Een dergelijk verschijnsel dus als SIEMENS bij het sulfonazijnzuur opmerkte. Het ruwe reaktieprodukt van de inwerking van het phosphorpentachloride op het vrije zuur werd door middel van tin en zoutzuur gereduceerd. Hierbij bleek β -thiomelkzuur ontstaan te zijn.

We komen nu tot de normale sulfonboterzuren en zijn hier voornamelijk aangewezen op de onderzoekingen van HEMILIAN ¹⁾.

Er zijn hier drie sulfonzuren mogelijk n.l. met de

¹⁾ HEMILIAN. Inaugural-Dissertation. Göttingen. 1873. Ueber die Sulfonderivate der normalen Buttersäure. Zie ook Ann. 176. p. 1 en BB. 6. p. 562.

sulfongroep op de α -, β - of γ -plaats. Bekend zijn er maar twee n.l. de α - en de β -verbinding.

Van het α -sulfonboterzuur vindt men het volgende opgegeven:

Het vrije zuur beschrijft HEMILIAN als een strooperige taaie vloeistof, die na weken lang staan boven zwavelzuur niet kristalliseert en aan de lucht vervloeit.

Als vormingswijzen vinden we weer in hoofdzaak dezelfde methoden gevolgd:

1. Uit boterzuur en rookend zwavelzuur, met slechte resultaten ¹⁾.
2. Uit boterzuurnitril of -amide door inwerking van rookend zwavelzuur ²⁾. Uit onderzoekingen van HEMILIAN ¹⁾ blijkt, dat op deze wijze het α -zuur ontstaat.
3. Uit boterzuuranhydride met sterk zwavelzuur en uitgieten in water ³⁾.
4. Uit boterzuur en chloorsulfonzuur met een opbrengst van ruim 26 % van de theorie ¹⁾.
5. Uit broomboterzuren aethylester en ammonium-sulfiet ¹⁾.

¹⁾ HEMILIAN, loc. cit.

²⁾ BUCKTON en HOFMANN, Ann. 100. p. 152.

³⁾ FRANCHIMONT, Rec. 7. p. 26.

6. Door additie van kalium- of ammoniumsulfiet aan crotonzuur ¹⁾).

Bij de laatste bereidingswijze is niet vastgesteld of er α - of β -sulfonboterzuur gevormd was; echter maakt de meedeeling, dat een bariumzout met twee molekulen water verkregen werd, het waarschijnlijk, dat werkelijk het α -zuur ontstaan was.

De volgende zouten werden door HEMILIAN bereid.

Een *bariumzout* in rhombische blaadjes met twee molekulen water, die slechts langzaam in een exsiccator wegggaan; bij 140° gedroogd is het watervrij. Het kan zonder ontleding tot 200° verhit worden. Eén deel watervrij zout lost bij 16° op in 14,06 deelen water. Een *calciumzout*, dat bij het staan van de waterige oplossing in een exsiccator met twee molekulen water kristalliseert, boven zwavelzuur één molekuul water verliest en bij 180° het tweede. Lost men het zout op in 50 % alcohol en voegt na bekoelen een gelijk volumen aether toe, zoo scheidt het zich in de gesloten kolf na 24 uur af in prachtige, centimeterlange, zeer fijne naalden, die de geheele vloeistof vullen. Dit gedrag is zeer karakteristiek en kan tot herkennen van zelfs kleine hoeveelheden sulfonboterzuur gebruikt worden. Een *silverzout* zonder kris-

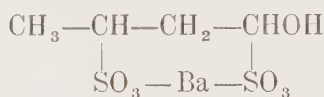
¹⁾ BEILSTEIN en WIEGAND. BB. 18. p. 483.

talwater, dat zich bij 140° ontleedt. Een *zinkzout* met vijf molekulen water, waarvan het er vier verliest bij 180° en bij 200° het laatste. Een *koperzout* in smaragd-groene kristallen, dat met vier molekulen water kristalliseert, waarvan het er bij 180° drie verliest en bij 200° het laatste. Een niet kristallijn *loodzout* met twee molekulen water, die het bij 160° verliest. Verder nog een slecht gekristalliseerd *magnesium-*, *natrium-*, *kalium-*, en *ammoniumzout*. Zure zouten bereidde hij niet. HEMILIAN trachtte een ester te verkrijgen door middel van absoluten alcohol en chloorwaterstof. Hij verkreeg een zeer zure stroop, die in water oplosbaar was en met barium-carbonaat koolzuur-ontwikkeling gaf, waaruit hij besluit, dat deze stroop dus onveranderd sulfonboterzuur was. Hoogst waarschijnlijk heeft hij hier den zuren ester met geësterificeerde carboxylgroep in handen gehad. Bij mijn onderzoek werd n.l. op deze wijze de zure ester van het sulfonisoboterzuur verkregen.

Met het chloride had hij al geen betere resultaten. Als reactieprodukt van één molekuul bariumzout met twee molekulen phosphorpentachloride verkreeg hij zwaveligzuur en het chloride van het chloorboterzuur. De sulfongroep is dus onder de reactie afgesplitst. Hij meent zelfs, dat het dichloride niet verkregen zou kunnen worden, daar het onmiddellijk zwaveligzuur zou afsplitsen.

Voor het β -sulfonboterzuur geeft HEMILIAN op, dat hij het vrije zuur verkregen heeft als een doorzichtige, aan de lucht vervloeiende gelei. We vinden van dit lichaam twee vormingswijzen vermeld. n.l.:

1. Uit β -chloorboterzuren aethylester en ammoniumsulfiet ¹⁾.
2. Uit butanoldisulfonzuurbarium



door bij 40—50° gedurende eenige dagen chloor in de oplossing te leiden ²⁾, of door additie van zwaveligzuur aan crotonaldehyde, waarbij als eerste produkt ook butanoldisulfonzuur ontstaat, en opvolgende oxydatie door broom en water ³⁾.

Alle door HEMILIAN onderzochte zouten Ca, Pb, Zn zijn zeer oplosbaar in water en blijven bij het verdampen daarvan als een vernis over. Het *bariumzout*, dat zich eveneens gedraagt, wordt door alcohol uit de waterige oplossing als een poeder neergeslagen en bevat dan één molekuul kristalwater, dat het volgens HEMILIAN bij

¹⁾ HEMILIAN. loc. cit.

²⁾ HAUBNER. Mon. 12. p. 546.

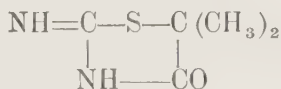
³⁾ ZEISEL en ALIC. Mon. 9. p. 659 (in een stuk van LUDWIG als nog niet gepubliceerde meedeeling).

180° nog bevat en eerst bij 200° onder ontleding verliest. Volgens HAUBNER ¹⁾ daarentegen is het een witte amorphe massa, die bij 150° reeds watervrij is. Volgens denzelfden autor splitst het zich bij smelten met kaliumhydroxyde in azijnzuur en zwaveligzuur, waarmede aangetoond is, dat het gevormde sulfonboterzuur inderdaad de β -verbinding is.

ANDREASCH ²⁾ onderzocht de sulfonverbinding van het isoboterzuur n.l. het α -sulfonisoboterzuur.

Het vrije zuur is niet afgezonderd. Hij geeft de volgende vormingswijzen op:

1. Uit isoboterzuur en chloorsulfonzuur.
2. Door oxydatie van imidocarbaminthio-isoboterzuuranhydride.



met bariumchloraat en zoutzuur. Deze beide methoden geven een identiek produkt.

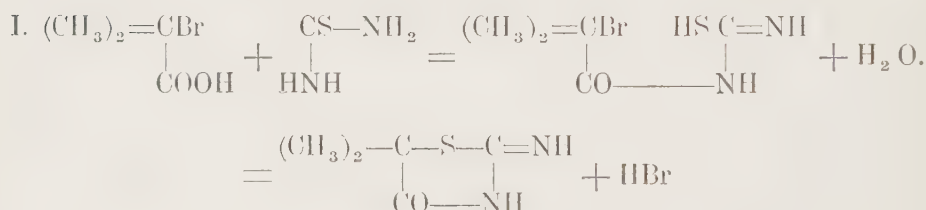
Verder laat hij op α -broomisoboterzuur ammoniumsulfiet werken en verwachtte nu hetzelfde zuur te verkrijgen; dit was echter niet het geval. ANDREASCH geeft op, dat hij een *sulfonzuurbariumzout* verkreeg in breede

¹⁾ HAUBNER. Mon. 12. p. 546.

²⁾ ANDREASCH. Mon. 8. p. 413.

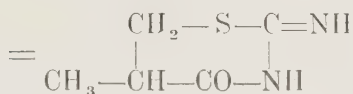
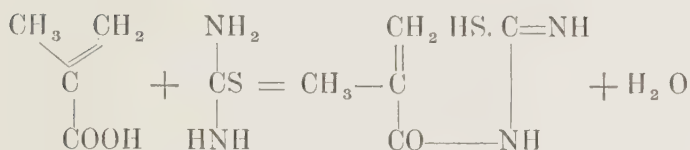
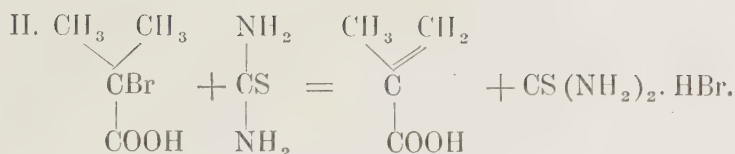
glanzende naalden, die gemakkelijk in water oplossen en dat niet identiek was met het volgens 1 en 2 verkregen bariumzout. Zijn analyse, waarvan hij ons ten onrechte de cijfers onthoudt, zou ten naastenbij gesloten hebben op het zout met twee molekulen water.

De vormingswijze onder 2 dient nog nader beschouwd te worden in verband met hetgeen ANDREASCH hierover meedeelt en ook met het oog er op, dat het sulfonisoboterzuur het onderwerp van dit proefschrift is. ANDREASCH verkreeg n.l. het imidocarbaminthioisoboterzuuranhydride uit α -broomisoboterzuur en thio-ureum. Voor deze reactie geeft hij twee verklaringen:



Het gevormde broomwaterstof wordt door een tweede molekuul thio-ureum gebonden. Heeft nu het imidocarbaminthioisoboterzuuranhydride de uit bovenstaand reaktieverloop volgende samenstelling, zoo ontstaat bij oxydatie α -sulfonisoboterzuur en ureum.

Volgens de tweede verklaring daarentegen:



hebben we hier dus eerst onttrekking van broomwaterstof onder invloed van het thio-ureum en daarna additie aan den dubbelen band. Heeft het reactieprodukt nu de samenstelling uit dit reactieverloop volgend zoo zal bij oxydatie geen α - maar een β -sulfonisoboterzuur geboren moeten worden. Aangezien nu bij de omzetting van α -broomisoboterzuur met ammoniumsulfiet vermoedelijk het α -zuur zal ontstaan, zouden dus beide vormingswijzen 1 en 2 het β -zuur moeten opgeleverd hebben. Doch ook dit is niet goed aan te nemen, daar zoowel bij het propion- als bij het boterzuur de inwerking van het chloorsulfonzuur op het vrije zuur en de inwerking van ammoniumsulfiet op het α -gebroomde

zuur tot identieke produkten leidde. Welke verbinding ANDREASCH dus in handen gehad heeft zou eerst door een nader onderzoek vast te stellen zijn.

Van het volgens 1 en 2 verkregen zuur bereidde hij vooreerst een *bariumzout*. Uit water na indampen en bekoelen, stonde het residu tot haarfijne, viltachtige naalden met vier molekulen water. De cijfers van zijn analyse sluiten hier nauwkeurig op. Beneden 200° verliest het drie en half molekuul water en eerst bij 250° is ook het laatste halve molekuul uitgedreven. Bij een oplosbaarheidsbepaling vond hij, dat bij 16° één deel watervrij zout opgelost wordt door 22,3 deelen water. In alcohol is het onoplosbaar, zoodat de waterige oplossing van het bariumzout door alcohol geprecipiteerd kan worden. Het zout scheidt zich dan af in zachte, zijde glanzende naalden, welke een caffèïne-achtig uiterlijk hebben. Bij langzame kristallisatie uit water ontstaan kogelvormige kussens, die uit zeer zachte naalden bestaan. Ook maakte hij nog een *natriumzout* door het bariumzout om te zetten met natriumsulfaat, de afgefilterde vloeistof in te dampen en met alcohol neer te slaan. Het zijn kleine glanzende naalden, die zeer oplosbaar zijn in water en daaruit in bloemkoolvorm kristalliseeren. Voor het luchtdroge zout geeft hij een half molekuul water op, dat bij 200° uitgedreven is. Een

natriumbepaling gaf hierop goed sluitende cijfers en evenzoo een kristalwaterbepaling.

Van het α -sulfonboterzuur is nog een methylderivaat bekend met de methylgroep op de α -plaats: het methyl-aethyl-sulfonazijnzuur.



Het vrije zuur werd niet afgezonderd. Het werd bereid door in een waterige oplossing van tiglinaldehyde, (α , β -dimethylakroleïne,) bij 0° zwaveligzuur te leiden, met bariumcarbonaat te neutraliseeren en met broom te oxydeeren. Er werd een *bariumzout* verkregen met één molekuul water, dat bij 150° uitgedreven wordt. Het lost gemakkelijk op in water. Verder een *silverzout*, dat in koud water moeilijk oplost en zonder kristalwater kristalliseert.

De volgende term is het sulfon-isovaleriaanzuur



Het werd verkregen uit isovaleriaanzuur en chloor-sulfonzuur. Het vrije zuur bestond uit kristallen, die aan de lucht vervloeiden.

¹⁾ HAYMAN. Mon. 9. p. 1064.

²⁾ VARDA. Gaz. chim. 18. p. 91.

Hiervan werd een *loodzout* bereid, dat moeilijk in water, en niet in aether, alcohol en chloroform oplosbaar is. Het kristalliseert met twee molekulen water, die het bij 100° gedeeltelijk en bij 150° geheel verliest. Een *bariumzout*, dat gemakkelijk in water en niet in alcohol, aether en chloroform oplost. Het kristalliseert met één molekuul water, en verweert aan de lucht. De constitutie of α - of β -zuur werd door VARDA niet vastgesteld.

Vervolgens komen we nu als hoogst bekende termen van deze reeks tot de sulfoncapronzuren. Vooreerst het normale α -sulfoncapronzuur¹⁾.

Het vrije zuur is een stroop, die na lang staan boven zwavelzuur vast wordt als een onduidelijk kristallijne massa. Bij het staan wordt ze bruin en ontleedt zich een weinig, zoodat er vrij zwavelzuur aangetoond kan worden. Het is een hygroskopisch lichaam, dat één molekuul kristalwater bevat. Het lost gemakkelijk op in water, moeilijk in alcohol en bijna niet in aether.

Het werd verkregen uit normaal α -broomcapronzuren ester en ammoniumsulfiet door verhitten aan opstijgenden koeler gedurende 24 uur met een opbrengst van 53% van de theorie.

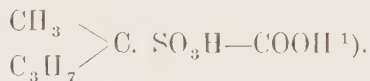
¹⁾ VON BITTO. BB. 30, p. 1642.

Bereid werden de volgende zouten:

Een zuur *ammoniumzout* door het zuur met verdunnen en sterken ammoniak te behandelen. Zelfs met een geconcentreerde ammoniakoplossing werd het zure zout verkregen, dat één molekuul water bevatte, zeer hygroskopisch was en sterk zure reactie vertoonde. Een *calciumzout* met anderhalf molekuul water, dat bij 140° één molekuul verliest en bij 160° watervrij is. In water lost het gemakkelijk op. Het watervrije zout is hygroskopisch en reageert zwak alkalisch. Bij $22,5^{\circ}$ lost één deel watervrij zout op in 7,1 deelen water. Een *strontiumzout* met een half molekuul water, dat bij 130° een kwart molekuul verliest en bij 200° watervrij is. In water is het gemakkelijk oplosbaar, in alcohol onoplosbaar. Het reageert zwak alkalisch. Eén deel watervrij zout lost bij 22° in 7,6 deelen water op. Een *bariumzout* met één en een kwart molekuul water, dat zijn kristalwater bij $130\text{--}135^{\circ}$ geheel verliest; of met één molekuul water, dat bij 140° een kwart molekuul verliest en de rest bij 180° . In water is het minder oplosbaar dan het calcium- en strontiumzout. Eén deel watervrij zout lost bij 21° op in 47,6 deelen water. Een *zinkzout* met één molekuul water, dat bij 130° drie kwart molekuul afgeeft en de rest eerst bij 200° . In water is het gemakkelijk oplosbaar en is zeer hygro-

scopisch. Het heeft een zwak alkalische reaktie. Eén deel watervrij zout lost bij 24° op in 2,3 deelen water. Een *cadmiumzout* met één molekuul water, dat bij 140° geheel afgegeven wordt. Het is in water gemakkelijk oplosbaar, hygroscopisch en reageert neutraal. Eén deel watervrij zout lost bij 20° op in 1,2 deelen water. Een *neutraal zilverzout* zonder kristalwater. Het lost moeilijk op in water, is zeer hygroscopisch, reageert zwak alkalisch en ontleedt zich boven 100°.

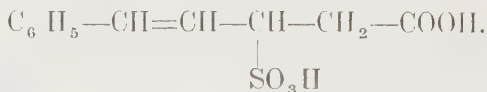
Nog is bekend het methylpropylsulfonazijnzuur.



Dit wordt op analoge wijze verkregen als het methyl-aethylsulfonazijnzuur n.l. door zwaveligzuur te leiden in een waterige oplossing van α -methyl β -aethyl-akroleïne, met bariumcarbonaat te verzadigen en het filtraat met broom te oxydeeren.

Gemaakt zijn een *calciumzout* met anderhalf molekuul water. Een *bariumzout* en een *neutraal zilverzout*. Deze beide laatsten bevatten geen kristalwater.

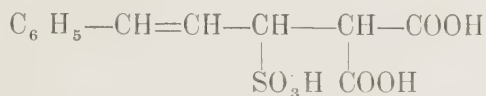
En nu ten slotte het benzalsulfonboterzuur²⁾.



¹⁾ LUDWIG. Mon. 9. p. 667.

²⁾ KOHLER. Am. chem. journ. 31. p. 250.

Dit lichaam wordt verkregen uit het benzalsulfon-aethylmalonzuur



door afsplitsing van kooldioxyde, wanneer verdund chloorwaterstof aan een kokende oplossing van een neutraal zout ervan wordt toegevoegd. Het vrije zuur smelt bij 76°, bevat geen kristalwater en is niet hygroscopisch. Het lost gemakkelijk op in water, alcohol en aceton, moeilijker in aether en chloroform. Bij 125—130° ontleedt het zich. De kokende waterige oplossing splitst langzaam de sulfongroep af.

Er zijn eenige zouten van gemaakt. Een *zuur kaliumzout*, dat in plaatjes kristalliseert, die in koud water moeilijk, in warm water gemakkelijk oplosbaar zijn. Een *neutraal kaliumzout*, dat niet in goed gedefinieerde kristallen verkregen werd. Een *calciumzout* met drie molekulen water, die bij 140° uitgedreven zijn. Het kristalliseert in naaldjes en is vrij goed oplosbaar in koud water. Een *bariumzout*, dat in naaldjes kristalliseert en vrij gemakkelijk in koud water oplost.

Door oxydatie van het zuur met bariumpermanganaat in zure oplossing ontleedt het zich in benzaldehyde, β -sulfonpropionzuur en koolzuur.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HOOFDSTUK II.

Uitgangsmateriaal.

Bereiding van het zuur, en eenige zouten.

1. Uitgangsmateriaal.

Bij dit geheele onderzoek werd uitgegaan afwisselend van isoboterzuur of van isoboterzuuranhydride. Beide praeparaten werden betrokken van de Firma KAILBAUM te Berlijn. Het anhydride bereidde ik evenwel voor het grootste gedeelte zelf uit het isoboterzuur, met het oog op het belangrijke prijsverschil tusschen beide praeparaten.

Het isoboterzuur was een kleurlooze vloeistof van een soortelijk gewicht van 0,959 bij 15°. Bij destillatie ging het over van 147—154°. Om mij te overtuigen, dat het geen noemenswaarde hoeveelheid boterzuur bevatte, werd het omgezet in het zilverzout. Het boterzuurzilver kristalliseert n.l. in naaldjes, het isoboterzuurzilver in

plaatjes, die met het bloote oog reeds gemakkelijk te onderscheiden zijn. Het bleek nu, dat het door KAHLBAUM geleverde isoboterzuur vrij was van boterzuur, er waren althans geen naaldjes van boterzuurzilver te ontdekken, noch met het bloote oog, noch met een microscoop

Het isoboterzuuranhydride is eveneens een kleurlooze vloeistof; het had een soortelijk gewicht bij 15° van 0,958, terwijl het overdestilleerde van 178—184°. Bij onderzoek bleek het identiek te zijn met door mij, uit isoboterzuur volgens het voorschrift van P. TOENNIES en STAUB¹⁾, bereid anhydride. Dit laatste had een soortelijk gewicht van 0,960 bij 16°²⁾ en ging over van 182—184° bij 758 mm. druk.

Eens werd ook het bariumzout van het sulfonisoboterzuur bij KAHLBAUM besteld, waarbij nauwkeurig opgegeven werd, hoe het door inwerking van één molekuul zwavelzuur op twee molekulen isoboterzuuranhydride bereid kon worden. KAHLBAUM leverde hierop een bruin gekleurd praeparaat, dat voor ongeveer 50% uit isoboterzuurbarium bestond, terwijl het mij niet mocht gelukken uit de rest een met mijn sulfonisoboterzuurbarium identiek produkt af te zonderen. Bij gemaakte

¹⁾ TOENNIES en STAUB BB. 17. p. 850.

²⁾ Deze soortelijke gewichten werden bepaald met de balans van WESTPHAL.

reclame was genoemde firma wel bereid het geleverde praeparaat terug te nemen, maar niet om een beter produkt te leveren.

2. Bereiding van het sulfonisoboterzuur.

Zooals reeds medegedeeld werd in het literatuuroverzicht, verkreeg R. ANDREASCH het sulfonisoboterzuur door oxydatie van het imidocarbaminthio-isoboterzuuranhydride met bariumchloraat en zoutzuur. Deze methode is natuurlijk als bereidingswijze ongeschikt.

Verder verkreeg hij het door inwerking van chloor-sulfonzuur op isoboterzuur. Bij deze methode verkreeg ik een opbrengst van 10 % van de theorie aan sulfonisoboterzuurbarium, terwijl de massa bij de reactie pikzwart werd; een en ander maakte ook deze methode niet zeer aantrekkelijk als bereidingswijze.

Bij de inwerking van ammoniumsulfiet op α -broomisoboterzuur Smp. 48° kreeg ik een produkt, dat niet identiek was met het volgens de andere methoden verkregene. Het had althans een grootere oplosbaarheid, die echter na omkristalliseeren geringer werd, zoodat het scheen alsof het toch een geringe hoeveelheid ervan bevatte. Dit resultaat stemt dus overeen met de door ANDREASCH gedane waarneming.

Vervolgens liet ik zwavelzuuranhydride inwerken op isoboterzuur. Hiertoe leidde ik zwavelzuuranhydride, verkregen door verwarming van rookend zwavelzuur, in een kolfje met isoboterzuur; het isoboterzuur werd hierbij warm, en werd daarop in een bakje met water afgekoeld. Er trad sterke verkoling op, waarbij zwaveligzuur en koolzuur aangetoond konden worden. Ten slotte werd sulfonisoboterzuurbarium verkregen in een opbrengst van 8 % van de theorie.

Nu wendde ik mij tot de methode van FRANCHIMONT. Op zuiver goed uitgefractioneerd isoboterzuuranhydride, Kpt. 179—184°, liet ik sterk zwavelzuur inwerken in zoodanige verhouding, dat op twee molekulen isoboterzuuranhydride iets minder dan één molekuul sterk zwavelzuur aanwezig was. Daarna werd verwarmd op een waterbad, totdat een proefje na verdunnen met water niet meer op zwavelzuur reageerde. Hiertoe was gewoonlijk een half uur voldoende. Is het anhydride zuiver genoeg geweest, dan is de vloeistof slechts licht geel gekleurd, in het andere geval kleurt ze zich tot pikzwart. Deze kleuring heeft echter geen erg nadeeligen invloed op de opbrengst; slechts moet het sulfonzuurbarium een keer meer omgekristalliseerd worden om het te zuiveren. Het reactieprodukt wordt uitgeschonken in water, waarbij zwakke warmteontwikkeling optreedt.

Deze oplossing riekt nu zeer sterk naar isoboterzuur; dit wordt met stoom afgedestilleerd, tot dat het destillaat nog maar heel zwak zuur reageert. Zet men de stoomdestillatie zeer lang voort, dan kan in het residu weer zwavelzuur aangetoond worden, zoodat het schijnt alsof eene geringe ontleding van het gevormde sulfonisoboterzuur heeft plaats gehad. Het residu wordt nu sterk verdund met water, met opgeslibd bariumcarbonaat geneutraliseerd, gefiltreerd en op een waterbad ingedampt. Reeds onder het indampen kristalliseert het sulfonisoboterzuurbarium in prachtige kleurlooze staafjes uit. De opbrengst bedraagt ongeveer 80 % van de theorie, wanneer aangenomen wordt, dat op twee molekulen isoboterzuuranhydride slechts één molekuul zwavelzuur inwerkt en dus ook slechts één molekuul sulfonzuur ontstaan kan.

Om na te gaan of deze verhouding werkelijk de vereischte is, liet ik isoboterzuuranhydride op een overmaat zwavelzuur inwerken. Het zou dan mogelijk kunnen zijn, dat er op twee molekulen isoboterzuuranhydride meer dan één molekuul sulfonzuur ontstond. Hiertoe werd aan 250 gram zwavelzuur onder omschudden bij kleine hoeveelheden tegelijk 100 gram isoboterzuuranhydride toegevoegd. De vloeistof werd warm en kleurde zich bruinrood. Daarna werd anderhalf uur op

een kokend waterbad verwarmd, terwijl de kolf met een chloorcalciumbuisje gesloten was. Het reactieproduct werd in water uitgeschonken, waarbij de reuk van isoboterzuur optrad; daarna werd met bariumcarbonaat het grootste gedeelte van de overmaat zwavelzuur weggenomen en vervolgens met stoom het isoboterzuur afgedestilleerd. Het residu werd nu met bariumcarbonaat geneutraliseerd en van het nog neergeslagen bariumsulfaat afgezogen. Het filtraat, dat het sulfonisoboterzuurbarium moest bevatten, reageerde zelfs niet op barium, zoodat er dus geen sulfonzuur ontstaan was. De reactie schijnt dus een geheel ander verloop genomen te hebben. Daar het nu van veel belang was om na te gaan of de overmaat zwavelzuur het eventueel ontstane sulfonzuur weer ontleedde, werd hiervoor een afzonderlijke proef genomen.

10 gram sulfonzuurbarium werd gebracht in 40 gram sterk zwavelzuur en gedurende ongeveer vijf kwartier op een kokend waterbad verwarmd, vervolgens in water uitgegegoten, waarbij geen reuk van isoboterzuur was waar te nemen. Hieruit blijkt dus, dat het sulfonzuur door sterk zwavelzuur niet ontleed wordt. Daarna werd geneutraliseerd met bariumcarbonaat, afgefiltreerd en de oplossing ingedampt. Het sulfonisoboterzuurbarium kristalliseerde weer uit.

Als laatste vormingswijze liet ik zwavelzuur inwerken op isoboterzuurchloride.

Brengt men twee molekulen isoboterzuurchloride met één molekuul zwavelzuur bijeen, dan treedt er heftige chloorwaterstofontwikkeling op. Om de reactie te voltooien moet op een kokend waterbad gedurende eenige dagen verhit worden. De chloorwaterstofontwikkeling heeft dan opgehouden en bij verdunnen van een proefje met water vertoont dit geen reactie meer op zwavelzuur. Het reactieprodukt is een zwarte, zeer dikvloeibare massa. Deze werd uitgeschonken in water, waarbij een geringe warmteontwikkeling optrad en de reuk van isoboterzuur merkbaar werd. Met stoom werd dit afgedestilleerd, het residu met bariumcarbonaat geneutraliseerd en vervolgens op een waterbad ingedampt. Het bariumzout van het sulfonisoboterzuur kristalliseerde nu uit en gaf aan watervrij zout een opbrengst van 23 gram ruw produkt, terwijl van 25 gram isoboterzuurchloride uitgegaan was. Door herhaalde omkristallisatie uit water werd het gezuiverd.

Een bariumbepaling gaf de volgende cijfers:

Bariumzout 275,7 mgr.

Gevonden BaSO_4 179,5 mgr. of 38,31% Ba

Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ $\text{SBa} + 3\text{H}_2\text{O}$ 38,44% Ba

Vervolgens werd op gelijke wijze het isoboterzuur-chloride met zwavelzuur in aequimoleculaire hoeveelheden bijeen gebracht. Na afloop van de chloorwaterstof-ontwikkeling was er nog reactie op zwavelzuur; vóór het afstoomen van het isoboterzuur werd dit zwavelzuur met bariumcarbonaat weggenomen. Op deze wijze ontstond uit 25 gram isoboterzuurchloride 18 gram zeer onzuiver watervrij sulfonzuurbariumzout, zoodat de opbrengst dus door de grootere hoeveelheid zwavelzuur sterk achteruitgegaan is.

3. Het sulfonzuur.

Dit werd verkregen vooreerst uit het bariumzout door de waterige oplossing, hetzij met zwavelzuur te behandelen, hetzij met chloorwaterstof te verzadigen, waarbij het chloorbarium quantitatief afgescheiden wordt. De oplossing van het zuur in water wordt van het bariumsulfaat of -chloride afgefiltreerd en vervolgens bij kamertemperatuur in een exsiccator boven zwavelzuur of phosphor-pentoxyde en pijpjes kali in vacuo verdampt. Ten slotte kristalliseert het vrije zuur uit. Op deze wijze werd het bijna kleurloos verkregen.

Een methode om het geheel kleurloos en zuiver te

verkrijgen is de werking van water op het dichloride. Schudt men het dichloride met een druppel water goed dooreen en laat de ontstane emulsie een of twee dagen staan, dan heeft zich tegen den wand van het fleschje een korst afgezet, terwijl de vloeistof weer geheel helder is geworden. Bij genoegzame vochtigheid van de atmosfeer is het ook reeds voldoende het fleschje open aan de lucht te laten staan om de omzetting in het vrije zuur te bewerken.

Het is dan in kleurlooze kristalaggregaten afgezet, die snel op een poreuze plaat in een exsiccator worden gebracht, daar ze zeer hygroscopisch zijn en, zoodra ze aan de lucht gebracht worden, vervloeien.

Het bevat twee molekulen kristalwater, waarvan het er in vacuo boven phosphorpentoxyde geplaatst, één verliest.

Bij kristalwaterbepalingen door drogen boven phosphorpentoxyde in vacuo bevond de stof zich in een porceleinen schuitje in een weegbuisje op pootjes, dat bij het openen van den exsiccator onmiddellijk gesloten en zoo gewogen werd. Na ongeveer een week had het constant gewicht gekregen, waarbij de kleurlooze heldere kristallen melkwit waren geworden.

Kristalwaterbepaling.

I. 297,0 mgr. namen af tot constant gewicht 31,7 mgr. of 10,67 %.

II. 272,8 mgr. namen af tot constant gewicht 28,1 mgr. of 10,30 %.

Berekende afname zoo $C_4H_8O_5S + 2H_2O$, één molekuul water verliest 8,82 %.

De groote hygroskopischeit van de stof in aanmerking nemend, was een beter resultaat al niet te verwachten.

Voor het smeltpunt van het zuur met één molekuul water vond ik 67,5—68,5°.

Een titratie van het zuur gaf de volgende resultaten:

255,2 mgr. sulfonzuur opgelost in water, hadden voor de neutralisatie noodig van een kalioplossing, die 0,055779 mgr. molekuul per ccm. bevatte:

Gevonden

Berekend voor

	$C_4H_8O_5S$.	$C_4H_8O_5S + 1H_2O$.
49,05 ccm.	54,46 ccm.	49,17 ccm.

Zwavelbepaling.

De getitreerde vloeistof werd vervolgens ingedampt en hierin een zwavelbepaling gedaan door smelten met soda en salpeter:

Sulfonzuur 255,2 mgr.

Gevonden $BaSO_4$ 320,9 mgr. of 17,24 % S.

Koolstof- en waterstofbepaling:

Sulfonzuur 244,7 mgr.

Gevonden CO_2 234,2 mgr. of 26,10 % C.Gevonden H_2O 119,1 mgr. of 5,41 % H.Gevonden Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{S} + 1 \text{H}_2\text{O}$.

C. 26,10 % 25,81 %.

H. 5,41 % 5,38 %.

S. 17,24 % 17,20 %.

4. De Zouten.

Zooals reeds medegedeeld werd had de afscheiding van het sulfonisoboterzuur steeds plaats als *bariumzout*. Door indampen op een waterbad van de waterige oplossing kristalliseert het uit in prachtige harde prisma's, die tot 8 en 9 mm. lang worden. Slaat men daarentegen uit de waterige oplossing het zout met alcohol neer, dan wordt het als een fijne kristal massa verkregen, die uit zeer fijne zachte naaldjes bestaat en de vloeistof geheel vult. In beide vormen bevat het drie molekulen kristalwater, die het alle drie beneden 100° verliest, door het dagen lang in een LIEBIG's droogbuisje op die temperatuur te verhitten, terwijl er een droge luchtstroom overheen gezogen wordt.

Bariumbepaling in het luchtdroge, uit water omgekristalliseerde zout door afrooken met zwavelzuur.

Bariumzout 290,6 mgr.

Gevonden BaSO_4 189,8 mgr. of 38,45 % Ba.

Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SBa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ 38,44 % Ba.

Waterbepaling.

Luchtdroog bariumzout 5,9545 gr.

Na drogen op 100° tot constant ge-

wicht in een LIEBIG's droogbuisje. 5,0623 gr.

Afname 0,8922 gr. of 14,98% water.

Watergehalte berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SBa} + 3 \text{H}_2\text{O} = 15,11\%$ water.

Oplosbaarheidsbepaling.

Deze werd uitgevoerd volgens de methode van PAWLEWSKI ¹⁾ bij 16° .

Gewicht verzadigde oplossing 14,9780 gr.

Gewicht watervrij zout. . . 0,4712 gr.

Dus gewicht water 14,5068 gr.

Bij 16° lost dus één deel watervrij zout op in 30,8 deelen water.

¹⁾ PAWLEWSKI. BB. 32. p. 1040.

Oplosbaarheidsbepaling bij 100°.

Gewicht verzadigde oplossing 6,1206 gr.

Gewicht watervrij zout. . . 0,8232 gr.

Dus gewicht water . . . 5,2974 gr.

Bij 100° lost dus één deel watervrij zout op in 6,4 deelen water.

ANDREASCH¹⁾ verkreeg dit zout steeds met vier molekulen water waarvan het er drie en een half verliest bij 200°, terwijl het zout eerst bij 250° geheel watervrij is. Voor de oplosbaarheid geeft hij op, dat bij 16° één deel watervrij zout oplost in 22,3 deelen water. Daar hij echter niet opgeeft, hoe de waterbepaling verricht werd, zoodat de mogelijkheid niet uitgesloten is, dat het zout in een open schaalte aan de lucht verhit werd en ook niet op welke wijze de oplosbaarheidsbepaling werd uitgevoerd, houd ik het voor niet onwaarschijnlijk, dat het door ANDREASCH verkregen sulfonisoboterzuurbarium identiek is met het mijne.

Het *natriumzout* werd bereid door het bariumzout met zwavelzuur in het vrije zuur om te zetten en dit met natriumcarbonaat te neutraliseeren. Het is zeer oplosbaar in water; de oplossing reageert zwak alkalisch op lakmoes.

¹⁾ ANDREASCH Mon. 8. p. 412.

Bij indampen van de waterige oplossing kristalliseert het ten slotte in fijne, zachte naaldjes, die in concentrische groepjes vereenigd zijn. Het bevat een half molekuul water, dat het bij 100° in een LIEBIG's droogbuisje door een luchtstroom verliest.

Natriumbepaling door afrooken met zwavelzuur van het luchtdroge zout.

Natriumzout 237,2 mgr.

Gevonden Na_2SO_4 150,0 mgr. of 20,51 % Na.

Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SNa}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 20,83 % Na.

Waterbepaling.

Luchtdroog natriumzout 7,3439 gr.

Na drogen op 100° in een LIEBIG's

droogbuisje tot constant gewicht 6,9249 gr.

Afname 0,4190 gr. of 5,71 % water.

Berekend watergehalte voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SNa}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 4,08 % water.

Oogenschijnlijk is dit resultaat niet zeer fraai. Bij een nadere beschouwing blijkt het evenwel toch in orde te zijn. Het watergehalte werd 4,63 % te hoog gevonden. De natriumbepaling wijst er echter reeds op, dat het zout niet goed droog was. Brengen we nu deze 4,63 % water in rekening, zoo komt alles te recht.

Luchtdroog natriumzout	237,2 mgr.
Af 1,63 %	3,9 mgr.
Droog natriumzout	233,3 mgr.
Gevonden Na_2SO_4	150,0 mgr. of 20,85 % Na.
Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SNa}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	20,83 % Na.
En voor de waterbepaling:	
Luchtdroog natriumzout	7,3439 gr.
Af 1,63 %	0,1197 gr.
Droog natriumzout	7,2242 gr.
Gevonden afname	419,0 mgr.
Af 1,63 % v/h. luchtdroge zout	119,7 mgr.
Afname	299,3 mgr. of 4,18 % water.
Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SNa}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	4,08 % water.

Het *neutrale zilverzout* werd bereid door het vrije zuur te neutraliseeren met opgeslibd zilvercarbonaat. Uit de waterige oplossing kristalliseert het in prachtige, harde ruitvormige kristallen, een enkele maal ook bij snelle afkoeling in zachte naaldjes of dunne schilfers.

Zilverbepaling:

Zilverzout	367,8 mgr.
Gevonden AgCl	275,5 mgr. of 56,38 % zilver.
Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SAg}_2$	56,52 % zilver.

Om het *zure zilverzout* te verkrijgen werd aan de waterige oplossing van één molekuul neutraal zilverzout een oplossing van sulfonisoboterzuur toegevoegd, die eveneens één molekuul bevatte. Bij indampen kristalliseerde het neutrale zilverzout uit in buitengewoon groote en mooi gevormde kristallen. In het vervolg werd er dan ook bij de bereiding van het neutrale zilverzout voor gezorgd, dat er sulfonzuur in overmaat was. De oplossing, die vóór het uitkristalliseeren van het zilverzout alleen op lakmoes zuur reageerde, vertoonde, zoodra er zich een weinig van het neutrale zout afgezet had, ook zure reaktie op congo. Het bleek nu, dat het zure zout verkregen kon worden door aan één molekuul van het neutrale zilverzout ruim twee molekulen sulfonzuur toe te voegen. Bij indampen kristalliseert eerst een weinig neutraal zout uit en eerst wanneer de oplossing veel verder ingedampt is, komt het zure zilverzout in groote, kleurlooze plaatjes te voorschijn. Om het zout van het aanhangende sulfonzuur te bevrijden, wordt het eerst tusschen filtreerpapier afgeperst en vervolgens met een weinig absoluten alcohol afgewasschen, waarin het sulfonzuur zeer oplosbaar is. Hierbij bleek, dat het zure zilverzout ook oplosbaar is in absoluten alcohol. In tegenstelling met het neutrale zilverzout, is het geheel lichtbestendig.

Nu werd een zilverbepaling gedaan door het zout in water op te lossen en vervolgens met zoutzuur het zilver neer te slaan. Op deze wijze werden, ook bij herhaling, resultaten verkregen waarbij ongeveer één procent zilver te weinig werd gevonden; dit deed mij eerst denken of het zout wellicht met een half molekuul water kristalliseerde. Om dit verder na te gaan, werd een koolstof- en waterstofbepaling gedaan.

Koolstof- en Waterstofbepaling.

Zilverzout 252,6 mgr.

Gevonden CO_2 159,6 mgr. of 17,23 % C.

Gevonden H_2O 59,9 mgr. of 2,63 % H.

Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{SAg}$: 17,45 % C en 2,57 % H.

Uit deze bepaling volgt dus wel, dat het zout geen kristalwater bevat, zoodat blijkbaar het zure zilverzout door chloorwaterstof niet quantitatief omgezet wordt in chloorzilver en sulfonzuur.

Om het zilver te bepalen moest dus een andere methode aangewend worden. Ik beproefde nu de maatanalytische methode volgens VOLHARD met rhodaankaliumoplossing en ammoniumijzeraluin als indikator.

Zilverbepaling volgens VOLHARD:

Afgewogen werd 416,6 mgr. zuur zilverzout; dit werd

opgelost tot 100 ccm. en hiervan 25 ccm. met de rhodaankaliumoplossing getitreerd.

Van de rhodaankaliumoplossing beantwoordde één ccm. aan 1,0239 mgr. zilver.

Verbruikt:

39,90 ccm. = 40,854 mgr. Ag. of 39,23 % Ag.

Berekend voor $C_4H_7O_5SAg$. 39,24 % Ag.

HOOFDSTUK III.

De esters en chloriden van het sulfonisoboterzuur.

1. De esters.

Om tot de verschillende esters van het sulfonisoboterzuur te komen moet het volgende in het oog gehouden worden. In het literatuuroverzicht zagen we reeds, hoe verschillende onderzoekers moeite hebben gedaan om van de sulfoncarboonzuren een neutralen ester te bereiden en hoe dit bijna altijd mislukte. Speciaal geldt dit van de estervorming met behulp van alcohol en zwavelzuur of chloorwaterstof. MEISENS verkreeg op deze wijze een zuren ester van het sulfonazijnzuur. Ook bij het sulfonpropionzuur en bij het sulfonboterzuur werd deze methode beproefd en steeds met negatief resultaat, waarschijnlijk omdat men steeds trachtte een neutralen ester te verkrijgen.

Dat hij op deze wijze niet te bereiden is, volgt uit de onderzoekingen van KRAFFT en ROOS¹⁾ over sulfon-

¹⁾ KRAFFT en ROOS, BB. 26 p. 2823.

zure esters. Zij vonden n.l., dat aromatische sulfonchloriden met alcohol bij lagere temperatuur in de esters werden omgezet, terwijl bij hoogere temperatuur het vrije sulfonzuur en alkylaether geboren werden. Het bleek nu, dat aromatische sulfonzure esters door verhitting met alcohol verzeept worden, waarbij het vrije zuur en alkylaether ontstaan. Deze reactie verloopt zelfs zoo goed, dat zij hierop hunne bekende methode uitwerkten ter bereiding van aethylaether met behulp van aromatische sulfonzuren in plaats van met zwavelzuur. Daar er nu geen enkele reden bestaat, waarom dit verzeepingsproces ook niet plaats zou vinden bij de aliphatische sulfonzure esters, ligt hierin waarschijnlijk de oorzaak van de slechte resultaten bij de esterbereiding der aliphatische sulfoncarboonzuren met behulp van absoluten alcohol en chloorwaterstof of zwavelzuur verkregen. Inderdaad bleek mij, dat de sulfonisoboterzuren dimethylester door verwarmen met methylalcohol verzeept wordt en werd de hierbij ontstane zure ester in den vorm van den bariumsulfonisoboterzuren methylester afgezonderd. Zie bladz. 61.

Voor de bereiding van den neutralen ester is men dus aangewezen op de omzetting van het neutrale zilverzout met joodalkyl en eventueel op die van het dichloride met alcohol bij lage temperatuur, die even-

wel in dit geval niet tot den dimethylester leidt, zooals bij het dichloride uitvoerig besproken wordt. De inwerking van dimethylsulfaat, zooals ULLMANN ¹⁾ die beschrijft voor de aromatische sulfonzuren, zal voor de aliphatische sulfoncarboonzuren waarschijnlijk wel niet uitvoerbaar zijn, daar hierbij op 150–160° verhit wordt en deze temperatuur in vele gevallen wel te hoog zal zijn voor de aliphatische sulfoncarboonzure esters.

De dimethylester.

Om dus te komen tot den neutralen ester werd vooreerst de omzetting van het neutrale zilverzout met joodmethyl beproefd. Hiertoe werd het goed fijn gewreven zilverzout bijeengebracht met ruim twee molekulen joodmethyl in benzolische oplossing en dit ingesmolten in een glazen buis. Deze werd gedurende een dag in een waterbad op 100° verwarmd, terwijl de buis er eenige malen uitgenomen werd om het gevormde joodzilver door flink schudden los te maken. Het reactieproduct werd met benzol verdund en van het joodzilver afgezogen, terwijl dit laatste nog eenige malen met benzol werd uitgetrokken. Van deze oplossing van den dime-

¹⁾ ULLMANN, Ann. 327 p. 117.

thylester werd het benzol in vacuo afgedestilleerd en vervolgens het residu in het luchtledig van een waterkwikpomp gedestilleerd. Hierbij bleef een weinig vaste stof achter en eerst nadat de destillatie ongeveer vijfmaal herhaald was, geschiedde dit niet meer.

Het vaste residu werd van eenige bereidingen verzameld; bij analyse bleek het de samenstelling van een zuren ester te hebben. Het kon uit benzol omgekristalliseerd worden en smolt dan bij 89° . De geheele verkregen hoeveelheid bedroeg nog geen gram.

Analyse:

Zure ester 207,3 mgr.

Gevonden CO_2 253,4 mgr. of 33,34 % C.

Gevonden H_2O 101,4 mgr. of 5,44 % H.

Berekend voor $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ 32,95 % C en 5,55 % H.

Deze analyse werd uitgevoerd met loodchromaat in een gewonen gasoven.

De opbrengst aan dimethylester bedroeg ongeveer 80% van de theorie.

Hij is een dikvloeibare, kleurlooze vloeistof, die onder een druk van $1\frac{1}{2}$ mm. bij $82\text{--}78^{\circ}$ overging, zonder evenwel te koken en een kennelijken reuk heeft.

Door afkoeling werd hij vast en smolt dan weer bij

4°, waarbij de thermometer in de smeltende massa was geplaatst.

Als criterium van zuiverheid werd de constantheid van het soortelijke gewicht voor en na eene destillatie aangenomen.

Voor deze en alle volgende soortelijke gewichtsbepalingen werd een pyknometer volgens BRÜHL ¹⁾ gebruikt. Steeds werd het gemiddelde genomen uit drie of vijf waarnemingen, die bij 20,0° gedaan werden.

De dichtheid werd op 4° en het luchtledig herleid volgens de formule:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda^2$$

waar m het gewicht der stof, w dat van het water in de lucht bij 20° (0,99827) en λ de gemiddelde dichtheid der lucht (0,00120) beteekent, zoodat

$$d_4^{20} = \frac{m \cdot 0,99707}{w} + 0,00120,$$

daar nu voor den gebruikten pyknometer $w = 4,9361$ gram werd gevonden, zoo wordt de formule:

$$d_4^{20} = m \frac{0,99707}{4,9361} + 0,00120$$

dus

$$d_4^{20} = m \times 0,20200 + 0,00120$$

¹⁾ BRÜHL, Ann. 203 p. 3.

²⁾ KOHLRAUSCH, Leitfaden der praktischen Physik 8^e Auflage p. 62.

Soortelijke gewichtsbepaling.

I.

Gewicht pyknometer met dimethylester 18,2965 gr.

Gewicht pyknometer 12,0728 gr.

dus $m = 6,2237$ gr.en $d_4^{20} = 1,2584$

II, nadat de ester overgedestilleerd was.

Gewicht pyknometer met dimethylester 18,2964 gr.

Gewicht pyknometer 12,0728 gr.

dus $m = 6,2236$ gr.en $d_4^{20} = 1,2584$

Zooals hieruit blijkt, is de ester zuiver.

Van dezen zuiveren ester werd nu het brekend vermogen bepaald. Dit geschiedde met den refraktometer van PULFRICH. De bepaling werd uitgevoerd bij $20,0^\circ$, met natriumlicht.

Brekend vermogen.

Waargenomen werd $i = 47^\circ 18'$ waaruit dus . . . $n_D = 1,44481$ ¹⁾

Uit dit brekend vermogen en het soortelijk gewicht

¹⁾ Het brekend vermogen is genomen uit de, bij het apparaat behorende, tabel,

volgt voor de refraktieconstante (moleculaire refraktie), berekend volgens de formule:

$$C = \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} V M^{-1}$$

waarin V = het specifiek volumen dus $= 1/d$, als d het soortelijk gewicht, M het molekuulgewicht en n de brekingsindex voorstelt,

$$C = 91,814$$

Ten slotte werd nog een molekuulgewichtsbepaling uitgevoerd volgens de methode van BLEIER en COHN ²⁾ door de spanning te meten, die een gewogen hoeveelheid van de stof teweegbrengt in een ruimte, waarvan bepaald is, welken druk één mgr. molekuul van een bekende stof daarin uitoefent. Deze laatste druk is de constante van het apparaat bij die bepaalde temperatuur. Het apparaat wordt geëvacueerd voor zoover dit noodig is om de stof bij de gewenschte temperatuur tot verdampen te brengen. Bij mijn waarnemingen was het noodig het apparaat met een waterkwikpomp leeg te pompen. De, door de stof, uitgeoefende druk wordt afgelezen op een differentiaal manometer, die met vaseline-olie gevuld is. Het molekuulgewicht volgt dan uit de formule:

¹⁾ EYKMAN, Rec. 14, p. 197.

²⁾ BLEIER en COHN, Mon. 20, p. 909.

$$M = C \frac{q}{p},$$

waarin p = de druk, q = het gewicht van de stof en C = de constante van het apparaat is. De waterconstante (d. w. z. de constante, wanneer het verdampapparaat met den damp van kokend water verhit wordt), werd bepaald met aethyloxalaat en isoamylvaleraat. Als gemiddelde uit vijf bepalingen werd voor de constante 871 gevonden.

Molekuulgewichtsbepaling.

I.

dimethylester 6,5 mgr.

waargenomen drukverschil 26,5 mm.

waaruit $M = 214$.

II.

dimethylester 4,1 mgr.

waargenomen drukverschil 17 mm.

waaruit $M = 210$.

Berekend $M = 196$ voor $C_6H_{12}O_5S$.

Koolstof- en Waterstofbepaling.

1. dimethylester 266,1 mgr.

gevonden CO_2 358,3 mgr. of 36,72 % C.

gevonden H_2O 146,1 mgr. of 6,10 % H.

2. dimethylester 260,9 mgr.

gevonden CO_2 350,1 mgr. of 36,60 % C.

gevonden H_2O 142,4 mgr. of 6,06 % H.

Deze verbrandingen werden uitgevoerd in een gewonen gasoven met loodchromaat.

Zwavelbepaling.

1. Dimethylester 267,6 mgr.

Gevonden BaSO_4 313,0 mgr. of 16,04 % S.

2. Dimethylester 320,4 mgr.

Gevonden BaSO_4 373,2 mgr. of 15,97 % S.

Deze bepaling werd uitgevoerd volgens de methode van CARIUS onder toevoeging van een paar druppels broom.

	Gevonden.		Berekend voor $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$.
C	36,72 %	36,60 %	36,71 %
H	6,10 %	6,06 %	6,18 %
S	16,04 %	15,97 %	16,32 %

Eigenschappen.

Het was nu van belang om na te gaan of, evenals bij de aromatische sulfonzure esters, ook hier de ester door alcohol verzeept wordt.

Hiertoe werden twee gram dimethylester opgelost in 25 ccm. drogen methylalcohol, in een buis ingesloten en gedurende $7\frac{1}{2}$ uur in een kokend waterbad verwarmd. Bij het openen van de buis, bleek in deze vrij veel druk te zijn en ontweek er een brandbaar gas. De inhoud reageerde zuur op congo. Met, in methylalcohol opgeslibd, bariumcarbonaat werd nu onder verwarmen geneutraliseerd, afgefiltreerd en het filtraat in vacuo ingedampt. Om het gevormde esterbariumzout van niet omgezetten dimethylester te ontdoen, werd het met aether tweemaal uitgekookt. Het residu bedroeg 2,17 gram, waaruit dus blijkt, dat 85 % van den, in reaktie gebrachten dimethylester, omgezet was.

Bariumbepaling:

Esterbariumzout 208,4 mgr.

Gevonden BaSO_4 95,0 mgr. of 26,84 % Ba.

Berekend voor $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S})_2$ Ba 27,50 % Ba.

Waarschijnlijk houdt het esterbariumzout nog een weinig dimethylester ingesloten, waardoor het te lage bariumgehalte verklaard zou kunnen worden.

De sulfonzure esterfunctie wordt dus ook hier door alcohol bij verwarmen verzeept.

Een tweede belangrijke kwestie is de werking van

ammoniak op den dimethylester. Als ester van een anorganisch zuur zou aan den eenen kant een ammoniumzout kunnen ontstaan, terwijl de esterfunctie van de carboxylgroep aan den anderen kant zou kunnen overgaan in het amide.

5 gram dimethylester werden opgelost in 25 ccm. amylalcohol (Kpt 130°) en hierin ammoniak geleid. Onder warmteontwikkeling scheidde zich een kristallijne verbinding af, terwijl de reuk van methylamine optrad. Door toevoegen van nog meer amylalcohol en verwarmen loste alles weer op en kristalliseerde bij bekoeling uit. De kristal massa werd met drogen aether afgewasschen en vervolgens in een droogstoof op 100° gedroogd. Uit een stikstofbepaling bleek het ontstane produkt het esterammoniumzout te zijn.

Stikstofbepaling:

1. Esterammoniumzout 287,7 mgr.

Gevonden stikstof 16,8 ccm. of 6,81 % N.

Barometer 774 mm. temp. 20°.

2. Esterammoniumzout 299,3 mgr.

Gevonden stikstof 17,9 ccm. of 6,95 % N.

Barometer 774 mm. temperatuur 20,5°.

Berekend: voor amidammoniumzout	$C_4H_{12}O_4SN_2$	15,24 % N.
voor amidester	$C_5H_{11}O_4SN$	7,75 % N.
voor esterammoniumzout	$C_5H_{13}O_5SN$	7,05 % N.
Gevonden:	$\left\{ \begin{array}{l} 6,96 \text{ \% N.} \\ 6,81 \text{ \% N.} \end{array} \right.$	

De sulfonzure carboonester.

Als bereidingswijze van den zuren ester met geësterificeerde carboxylgroep is bovenstaande reactie natuurlijk niet geschikt. Hiervoor is de werking van chloorwaterstof en alcohol de aangegeven weg. Droog natriumzout wordt gebracht in drogen methylalcohol en droog chloorwaterstof doorgeleid tot verzadiging. Vervolgens wordt van het afgescheiden chloornatrium afgefiltreerd; door het filtraat wordt in vacuo onder verwarmen een luchtstroom geleid ter verdrijving van het chloorwaterstof, waarbij het grootste gedeelte van den methylalcohol afgedestilleerd wordt. Het residu wordt met in methylalcohol opgeslibd bariumcarbonaat onder verwarmen geneutraliseerd, afgefiltreerd en ingedampt. De opbrengst aan esterbariumzout bedroeg tot 96 % van de theorie. Het is oplosbaar in methylalcohol, waaruit het na toevoegen van aether kristalliseert in fijne naaldjes. Door herhaalde kristallisatie werd het produkt gezuiverd.

Een bariumbepaling gaf de volgende cijfers:

Esterbariumzout 250,4 mgr.

Gevonden BaSO_4 116,1 mgr. of 27,30 % Ba.

Berekend voor $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{S})_2 \text{Ba}$ 27,50 % Ba.

Uit het ammoniumzout en uit het bariumzout werd het esterzuur in vrijheid gezet. Hiertoe werd in de oplossing ervan in benzol of in absoluten methylalcohol chloorwaterstof geleid, van het afgescheiden chloorammonium of chloorbarium afgefiltreerd en het oplosmiddel verdampt, waarbij het esterzuur als een gekleurde stroop achterblijft. Plaatst men deze stroop boven phosphorpentoxyde, zoo kristalliseert ze na eenigen tijd uit. Zoodra echter de exsiccator geopend wordt, vervloeit het esterzuur weer.

Het sulfonestercarboonzuur.

Thans blijft nog over de bereiding van den zuren ester met geësterificeerde sulfongroep. Hiertoe werd het zure zilverzout met joodmethyl in aequimoleculaire hoeveelheden met benzol als oplosmiddel in een buis ingesmolten en eenige uren in een kokend waterbad verwarmd. Na bekoelen was op het joodzilver de zure ester als een bruine massa uitgekristalliseerd. De geheele inhoud der buis werd vervolgens in een bekerglas ge-

bracht en herhaaldelijk met benzol uitgekookt. Deze benzolische oplossing van den zuren ester werd in een verdamppannetje in vacuo onder zachte verwarming ingedampt. Bij afkoeling was de ester nu in mooie blokjes uitgekristalliseerd. Na tweemaal omkristalliseeren uit benzol was de stof geheel kleurloos. Ze smelt scherp bij 90° . De opbrengst bij deze omzetting liet veel te wenschen over.

Daar het zure zilverzout het zilver aan de sterkere zuurfunctie heeft, dus aan de sulfongroep, zal ook bij omzetting met joodmethyl de zure ester ontstaan, die de esterfunctie aan de sulfongroep heeft.

Analyse.

Zwavelbepaling volgens CARIUS:

Zure ester . . . 210,9 mgr.

Gevonden BaSO_4 270,9 mgr. of 17,61 % S.

Koolstof- en waterstofbepaling uitgevoerd volgens DENNSTEDT ¹⁾.

I. Zure ester 243,7 mgr.

Gevonden CO_2 294,8 mgr. of 32,99 % C.

Gevonden H_2O 120,7 mgr. of 5,50 % H.

¹⁾ DENNSTEDT, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. Hamburg 1903.

II. Zure ester 231,8 mgr.

Gevonden CO_2 281,2 mgr. of 33,08 % C.

Gevonden H_2O 118,0 mgr. of 5,66 % H.

Gevonden Berekend voor $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_5 \text{S}$.

C	32,99 %	33,08 %	32,95 %
H	5,50 %	5,66 %	5,55 %
S	17,61 %		17,57 %

Deze analyses werden uitgevoerd volgens de methode van DENNSTEDT. Mijne ervaringen stemmen vrijwel overeen met die van SCHOORL ¹⁾. Voor lichamen, die zwavel en chloor bevatten, werden resultaten verkregen, die tot 1 % te hoog waren. Beproefd werd n.l. het esterschloride op deze wijze te analyseeren, doch moest hiervan afgezien worden. Het schijnt dus wel, dat het loodperoxyde niet voldoende is om het chloor tegen te houden. Ook ik had van 5 tot 6 uur per analyse noodig, waardoor natuurlijk het voordeel van minder gasverbruik voor een deel weer verloren gaat. Een voordeel van deze methode is inderdaad, dat men er zoo goed als niet naar behoeft om te zien.

¹⁾ N. SCHOORL, Werken van het Genootschap ter bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam 2e Serie. Deel V. Aflevering 1, p. 66.

2. De inwerking van phosphorpentachloride op sulfonisoboterzuurnatrium.

Dit is wel het belangrijkste deel van het geheele werk. Bij verschillende onderzoekingen over aliphatische sulfoncarboonzuren werd ook de inwerking van phosphorpentachloride bestudeerd en steeds werden afwijkende resultaten verkregen, die niet tot een dichloride van een aliphatisch sulfoncarboonzuur leidden. Wel meenen KÄMMERER en CARIUS¹⁾ een dichloride van het sulfonazijnzuur verkregen te hebben, waarvan zij opgeven, dat het bij 150° zonder ontleding kookte. Dit laatste ook in verband hiermede, dat het latere onderzoekers nimmer gelukte om het te verkrijgen, maakt, dat m. i. niet te veel waarde aan deze opgave mag gehecht worden. Bij het sulfonazijnzuur en het sulfonpropionzuur werd een gehloord dichloride verkregen en bij het sulfonboterzuur leidde de inwerking van phosphorpentachloride tot afsplitsing van de sulfongroep, zoodat er monochloorboterzuur ontstond.

Bij het sulfonisoboterzuur nu is de kans op substitutie van waterstof door chloor veel geringer, daar hier de bewegelijke waterstofatomen van het sulfonazijnzuur

¹⁾ KÄMMERER en CARIUS. Ann. 131 p. 153.

door methylgroepen vervangen zijn. Toch bleek ook hier in mindere of meerdere mate substitutie op te treden, afhankelijk van de temperatuur bij de reactie.

Het dichloride.

Brengt men n.l. sulfonisoboterzuurnatrium met twee molekulen phosphorpentachloride bijeen en schudt ze dooreen, dan treedt er reactie op onder heftige warmteontwikkeling, waarbij veel chloorwaterstof gevormd wordt. Dit laatste wijst er dus op, dat er waterstofatomen door chloor gesubstitueerd worden. Uit het reactieprodukt kon het dichloride afgezonderd worden in een opbrengst van ongeveer 70% van de theorie.

Hiertoe kan ik de volgende wijze van werken aanbevelen: 40 gram natriumzout wordt fijn gepoederd en op 200° gedroogd. Dit wordt nog warm in een kolf van ongeveer een halven liter gebracht, die met opgeslepen stijgbuis en chloorcalciumbuisje voorzien is. Hierin laat men het afkoelen. Vervolgens wordt 80 gram phosphorpentachloride (dus twee molekulen PCl_5 op één molekuul Na-zout) toegevoegd bij gedeelten van 10 gram telkens, waarmee het dan krachtig dooreen geschud wordt; wordt de kolf warm en treedt daarbij ook maar een geringe chloorwaterstofontwikkeling op, dan

moet onmiddellijk onder de waterleiding afgekoeld worden en vervolgens weer geschud tot er geen reactie meer plaats vindt; eerst dan wordt de volgende hoeveelheid phosphorpentachloride toegevoegd. Bij de 3^{de} en 4^{de} toevoeging ongeveer wordt de massa vloeibaar.

Op deze wijze is het mogelijk de chloorwaterstofontwikkeling bijna geheel te vermijden. Vervolgens wordt de kolf in een waterbad geplaatst en hierin eerst op ongeveer 30—40° verwarmd; treedt er ook bij doorschudden geen chloorwaterstofontwikkeling meer op, dan wordt de temperatuur langzamerhand verhoogd tot 80°. Ten slotte is het phosphorpentachloride geheel opgebruikt en vormt het reactieprodukt een bijna niet gekleurde geleiachtige massa. Gewoonlijk is hiervoor een verwarming van drie dagen noodig. Nu wordt een flinke hoeveelheid droge petroleumaether toegevoegd en deze oplossing van het dichloride op een Büchnertrechter afgezogen van het gevormde chloornatrium; dit laatste wordt ten slotte nog eenige malen met petroleumaether nagewasschen. Van de oplossing van het dichloride wordt nu de petroleumaether aan een waterluchtpomp afgedestilleerd, terwijl het kolfje in een waterbad tot op 80° verwarmd wordt. Een hogere temperatuur veroorzaakt ontleding van het nog niet zuivere chloride. Daarop wordt het residu dat gewoonlijk donkerbruin tot zwart gekleurd is, overge-

destilleerd aan een waterkwikpomp. Het komt dan reeds dadelijk of anders bij herhaalde destillatie als een kleurlooze, sterk lichtbrekende vloeistof over. Evenwel is het dan nog niet zuiver, daar het nog steeds reactie op phosphor vertoont. Vooral in het begin leek dit een onoverkomelijke moeilijkheid, daar na herhaalde destillatie tot tien keer toe, het phosphorgehalte wel verminderde, maar niet geheel verdween.

De beste methode om het geheel phosphorvrij te krijgen, bleek mij later te zijn: het chloride, dat nog maar een zwakke phosphorreactie geeft, met stukjes ijs te schudden, in een scheitrechter te scheiden van het water, te drogen eerst op natriumsulfaat en later op phosphorpentoxyde. Dit alles moet natuurlijk zeer snel geschieden, en er moet op gelet worden, dat het chloride bijna geheel droog is, voordat het op het phosphorpentoxyde gebracht wordt, aangezien er anders inwerking van het chloride op het gevormde phosphorzuur plaats heeft onder warmte- en chloorwaterstofontwikkeling. In het laatste geval neemt de phosphorreactie toe in plaats van af. Ten slotte wordt het chloride nog eens afgedestilleerd aan een waterkwikpomp, uit een kolfje, dat na het vullen van boven dichtgesmolten wordt, terwijl de thermometer er met een prop asbest in vastgeklemd is, en waar ook het ontvangertje aangesmolten is.

Het zoo zuiver verkregen chloride gaat over onder $1\frac{1}{2}$ mm. druk bij ongeveer 55° , zonder echter te koken. Het is een kleurlooze vloeistof, met een reuk, die aan bloemen doet denken, terwijl het op de slijmvliezen hinderlijk inwerkt. Als criterium van zuiverheid gold ook hier de constantheid van het soortelijk gewicht voor en na een destillaite.

Soortelijke gewichtsbepaling :

Temperatuur $20,0^{\circ}$.

I. Gewicht pyknometer met dichloride 19,3424 gr.

Gewicht pyknometer 12,0732 gr.

dus $m = 7,2692$ gr.

en $d_4^{20} = 1,4696$

II. Nadat het chloride overgedestilleerd was :

Gewicht pyknometer met chloride 19,3423 gr.

Gewicht pyknometer 12,0732 gr.

dus $m = 7,2691$ gr.

en $d_4^{20} = 1,4696$.

Het chloride is dus zuiver.

Bepaling van het brekend vermogen :

met natriumlicht bij $20,0^{\circ}$.

Waargenomen $i = 40^{\circ} 4'$.

Waaruit . . $n_D = 1,48770$.

Voor de refraktieconstante volgt uit deze beide bepalingen :

$$C = 89,654.$$

Het smeltpunt, waarvoor genomen werd het punt tot waar de temperatuur steeg zoo in een, een weinig onderkoelde vloeistof een vast kristalletje gezaaid werd, was -10° .

Een enkele maal ontstond bij het vast worden van het chloride een kristal, dat ongeveer twee centimeter lang was bij een dikte en breedte van twee en een halven millimeter.

Molekuulgewichtsbepaling volgens BLEIER en COHN: met water als verwarmingsvloeistof, waarbij $C = 871$.

I. Dichloride 6,9 mgr.

Waargenomen drukverschil 29 mm.

Waaruit $M = 207$.

II. Dichloride 7,4 mgr.

Waargenomen drukverschil 31 mm.

Waaruit $M = 208$.

Berekend $M = 205$ voor $C_4 H_6 O_3 SCl_2$.

De verbrandingen voor de koolstof- en waterstofbepalingen werden uitgevoerd in een buis met koperoxyde en een voorgelegde zilveren spiraal met een elektrischen elementair-analyse oven, systeem HEREAUS. Voor deze analyses van zwavel- en chloorhoudende stoffen bleek het noodig om het koperoxyde slechts tot op donkerrood gloeihitte te verwarmen, daar anders de zwavel niet voldoende terug werd gehouden.

De oven bestaat uit twee elektrische weerstandsovens, die van buiten met asbest bekleed zijn en van binnen een porceleinen koker bevatten. Onafhankelijk van elkander zijn ze horizontaal verplaatsbaar over rails en schuiven dan over een ijzeren gootje, waar de analysebuis op rust. De eene oven dient ter verhitting van het koperoxyde, de andere om de stof te verbranden. De koperoxyde-oven is van een weerstandsbankje voorzien, waardoor het mogelijk is de oven met vollen stroom aan te warmen en later met den weerstand op de gewenschte temperatuur te houden.

Bij een spanning van 110 Volt heeft de oven een stroom van 9 Ampère noodig.

De oven mag m. i. werkelijk als een belangrijke verbetering op dit gebied aangemerkt worden; de verwarming vindt uitermate gelijkmatig plaats, is zeer gemakkelijk te regelen door de verplaatsbaarheid der ovens, is buitengewoon zindelijk en straalt niet de, vooral des zomers zoo hinderlijke, warmte van de gasovens uit.

Een bezwaar schijnen de hoogere kosten te zijn van het elektriciteitsgebruik vergeleken met het gasverbruik der gewone gasovens, wat natuurlijk voor een deel van locale omstandigheden afhangt.

Analyse:

I. Dichloride	213,6 mgr.
Gevonden CO_2	184,2 mgr. of 23,52 % C.
Gevonden H_2O	54,7 mgr. of 2,85 % H.
II. Dichloride	206,6 mgr.
Gevonden CO_2	177,8 mgr. of 23,47 % C.
Gevonden H_2O	54,3 mgr. of 2,92 % H.

Zwavelbepaling methode CARIUS.

I. Dichloride	340,3 mgr.
Gevonden BaSO_4	379,8 mgr. of 15,30 % S.
II. Dichloride	215,4 mgr.
Gevonden BaSO_4	245,6 mgr. of 15,65 % S.

Chloorbepaling:

Hiertoe werd de afgewogen hoeveelheid van het chloride in een bekerglas met water gebracht, waarin een stukje chloorvrije kali opgelost was. Door heel zacht verwarmen gaat het chloride in oplossing. Vervolgens wordt het chloor op de gewone wijze met zilvernitraat neergeslagen en op een kroes volgens GOOCH afgefiltreerd en gewogen.

I. Dichloride	351,3 mgr.
Gevonden AgCl	494,3 mgr. of 34,79 % Cl.

II. Dichloride 382,0 mgr.

Gevonden AgCl 535,8 mgr. of 34,68 % Cl.

Gevonden.		Berekend voor $C_4H_6O_3SCl_2$.
C. 23,52 %	23,47 %	23,42 %
H. 2,85 %	2,92 %	2,96 %
S. 15,30 %	15,65 %	15,61 %
Cl. 34,79 %	34,68 %	34,59 %

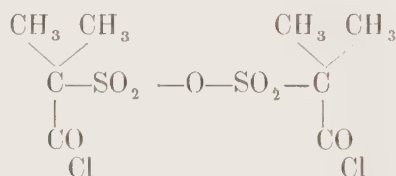
Het sulfonanhydride-carboonchloride.

Zooals ik reeds opgaf, werd het dichloride in een opbrengst van 70 % van de theoretische verkregen. Dit werd bereikt door de omstandigheden op allerlei wijzen te veranderen. In het begin bleef de opbrengst constant beneden 29 %. Bij deze bereidingen werd nu op een keer, toen de temperatuur lager dan gewoonlijk gehouden was, in plaats van het dichloride een vast lichaam verkregen. Dit lichaam bleek samengesteld te zijn als een anhydride van het sulfonisoboterzuur-half-chloride. Voorloopig houd ik het er voor, dat de anhydridebinding tusschen de beide sulfongroepen ligt, terwijl de beide carboxylgroepen de chloridefunctie bezitten.

Wordt het lichaam n.l. in methylalcohol gebracht dan treedt een sterke chloorwaterstofontwikkeling op. Waar

nu het chlooratoom van de sulfongroep niet of bijna niet door methylalcohol aangegrepen wordt (zie bladz. 80), moet dus hier het chlooratoom zich waarschijnlijk aan de carboxylgroep bevinden. Evenwel hoop ik later in een afzonderlijke mededeeling nog uitvoeriger op dit lichaam terug te komen.

De samenstelling zou dan zijn:



Als bereidingswijze bleek mij de volgende methode geschikt:

20 gram droog natriumzout wordt met 60 ccm. petroleumaether en 30 gram phosphorpentachloride (dus $1\frac{1}{2}$ mol. PCl_5 op 1 mol. Na-zout) bij gewone temperatuur mechanisch geschud gedurende ongeveer veertien uur. Door toevoeging van den petroleumaether als verdunningsmiddel bestaat er geen kans voor zelfverwarming waardoor er dichloride zou ontstaan. Vervolgens wordt het reactieprodukt op ijs uitgeschonken, waarbij zich het chloride-anhydride als een weinig gekleurde vaste stof op den bodem afscheidt; deze wordt nu op een

Büchnertrechter afgezogen en vervolgens tusschen filtreerpapier in een pers droog geperst. Opbrengst 6,7 gram of 40 % van de theorie. Uit petroleumaether laat het zich goed omkristalliseeren; in de kou lost het er weinig in op, in de warmte iets meer. De beste methode is wel het in kokenden petroleumaether op te lossen en daarna in een koudmakend mengsel van ijs en zout af te koelen in een gesloten kolf. De moederloog bevat dan haast niets meer van de stof. Het chloride-anhydride is op deze wijze in mooie, witte naalden te verkrijgen, die bij 61° smelten en bij 120° ongeveer zich beginnen te ontleden.

Molekuulgewichtsbepaling:

De bepaling werd uitgevoerd volgens de cryoscopische methode, in thiopheenvrijen benzol.

Stollingspunt 3,09°.

Gewicht oplosmiddel 16,55 gr.

Ingebracht 206,3 mgr.

Stollingspunt oplossing 2,90°. Verlaging 0,19°.

Ingebracht 203,1 mgr. te zamen 409,4 mgr.

Stollingspunt oplossing 2,72°. Verlaging 0,37°.

Ingebracht 273,1 mgr. te zamen 682,5 mgr.

Stollingspunt oplossing 2,51°. Verlaging 0,58°.

Uit deze drie waarnemingen werd het molekuulgewicht berekend volgens:

$$M = \frac{100. S. K}{D. L}$$

waarin M = het molekuulgewicht van de opgeloste stof, S = het gewicht er van in grammen, L = het gewicht van het oplosmiddel, D = de waargenomen temperatuursverlaging, en K de constante van het oplosmiddel, hier = 50, voorstelt.

Gevonden uit 1, $M = 328$; uit 2, $M = 334$; en uit 3, $M = 356$.

Berekend $M = 355$ voor $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$.

Analyse:

De verbranding werd uitgevoerd met koperoxyde en een voorgelegde zilveren spiraal in een elektrischen elementair-analyse oven.

I. Chloride-anhydride 220,3 mgr.

Gevonden CO_2 218,8 mgr. of 27,09 % C.

Gevonden H_2O 70,3 mgr. of 3,56 % H.

II. Chloride-anhydride 244,9 mgr.

Gevonden CO_2 209,5 mgr. of 26,96 % C.

Gevonden H_2O 70,2 mgr. of 3,68 % H.

Zwavelbepaling volgens CARIUS:

Chloride-anhydride 220,5 mgr.

Gevonden BaSO_4 286,1 mgr. of 17,79 % S.

Chloorbepalingen:

I. Chloride-anhydride 195,8 mgr.

Gevonden AgCl 157,9 mgr. of 19,94 % Cl.

II. Chloride-anhydride 195,4 mgr.

Gevonden AgCl 157,7 mgr. of 19,97 % Cl.

Gevonden.		Berekend voor $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_2\text{Cl}_2$.
C.	27,09 % 26,96 %	27,04 %.
H.	3,56 % 3,68 %	3,41 %.
S.	17,79 %	18,03 %.
Cl.	19,94 % 19,95 %	19,97 %.

De sulfonchloride-carboonester.

Nu het dichloride in goed zuiveren toestand verkregen kon worden, was het van belang de werking van water en alcohol er op na te gaan.

Vooreerst de werking van methylalcohol:

Hierdoor verwachtte ik tot den dimethylester of tot den zuren ester te komen. Dit gebeurde echter niet.

Laat men drogen methylalcohol werken op het dichloride in zoodanige verhouding, dat de dimethylester geboren zou kunnen worden, zoo ontstaat, zelfs wanneer in toegesmolten buis op 100° verhit wordt, een chloorhoudend produkt, dat een esterchloride bleek te zijn.

Daar nu de vetzuurchloriden met alcohol gemakkelijk in de esters overgaan, leidt het geen twijfel of de chloridefunctie bevindt zich hier aan de sulfongroep, en dus de esterfunctie aan de carbonylgroep.

De omzetting werd aldus uitgevoerd:

20 gram dichloride werd in een insmeltbuis gebracht en hieraan toegevoegd 6 gram drogen methylalcohol (dus twee molekulen methylalcohol op één molekuul dichloride) in een reageerbuis, zoodat de vloeistoffen niet bijeen konden komen voordat de buis dichtgesmolten was. Zoodra de stoffen bijeenkwamen trad er warmte-ontwikkeling op. Daarna werd de buis gedurende vijf uur in een kokend waterbad verhit. Bij opening ontweek er een flinke stroom chloorwaterstof. De inhoud werd met aether in een destilleerkolfje gebracht; vervolgens werden in vacuo aether en methylalcohol afgedestilleerd, terwijl het residu aan een waterkwikpomp werd overgehaald. Het, bij de eerste destillatie overkomende, was troebel. Door echter achter het eerste ontvangertje nog een tweede te plaatsen en dit laatste in zout en ijs af te koelen, werd het destillaat

in het eerste kolfje geheel helder verkregen. Nog een keer werd het gedestilleerd en ook nu werd de constantheid van het soortelijk gewicht voor en na eene destillatie als criterium van zuiverheid beschouwd.

Soortelijke gewichtsbepaling:

Temperatuur 20,0°.

I. pyknometer met esterchloride 18,7190 gr.

pyknometer 12,0731 gr.

$$\text{dus } m = 6,6459 \text{ gr.}$$

$$\text{en } d_4^{20} = 1,3437.$$

II. nadat het esterchloride overgedestilleerd was:

pyknometer met esterchloride 18,7188 gr.

pyknometer 12,0731 gr.

$$\text{dus } m = 6,6457 \text{ gr.}$$

$$\text{en } d_4^{20} = 1,3436$$

Het esterchloride is dus zuiver.

Bepaling van het brekend vermogen:

Temperatuur 20,0° met natriumlicht.

Waargenomen $i = 43^\circ 40'$.

Waaruit $n_D = 1,46658$.

Voor de refractieconstante volgt uit soortelijk gewicht en brekend vermogen:

$$C = 92,000.$$

Voor het smeltpunt, ook hier bepaald als stollingspunt bij zaaien, werd gevonden: $21,5^{\circ}$.

Alleen door het langdurig in oversmelting blijven van de stof was het mogelijk het soortelijk gewicht en het brekend vermogen bij 20° te bepalen.

De zuivere stof destilleert bij ongeveer 60° onder $1\frac{1}{2}$ mm. druk over, zonder evenwel te koken.

Het is een kleurlooze vloeistof, van een doordringenden reuk, die sterk op de slijmvliezen inwerkt.

Molekuulgewichtsbepaling volgens BLEIER en COHN.

I. Esterchloride 7,3 mgr.

Waargenomen drukverschil 32 mm.

Waaruit $M = 198,7$.

II. Esterchloride 7,9 mgr.

Waargenomen drukverschil 33,5 mm.

Waaruit $M = 205,4$.

Berekend $M = 200,5$ voor $C_5H_9O_4SCl$.

Analyse:

De verbrandingen werden uitgevoerd met koperoxyde en een voorgelegde zilveren spiraal in een elektrischen elementair-analyse oven.

I. Esterchloride 246,8 mgr.

Gevonden CO_2 270,6 mgr. of $29,90\%$ C.

Gevonden H_2O 99,6 mgr. of $4,48\%$ H.

II. Esterchloride	243,9 mgr.
Gevonden CO_2	267,8 mgr. of 29,95 % C.
Gevonden H_2O	99,2 mgr. of 4,52 % H.

Zwavelbepaling volgens CARIUS.

I. Esterchloride	213,2 mgr.
Gevonden BaSO_4	245,4 mgr. of 15,78 % S.
II. Esterchloride	245,7 mgr.
Gevonden BaSO_4	289,3 mgr. of 16,14 % S.

Chloorbepaling:

I. Esterchloride	281,3 mgr.		
Gevonden AgCl	203,0 mgr.	of 17,84 % Cl.	
	Gevonden.		Berekend voor C ₅ H ₉ O ₄ SCl.
C.	29,90 %	29,95 %	29,92 %.
H.	4,48 %	4,52 %	4,53 %.
S.	15,78 %	16,14 %	15,96 %.
Cl.	17,84 %		17,68 %.

Aangezien nu door methylalcohol het dichloride overgaat in het esterchloride, deed zich de vraag voor om in het esterchloride het chlooratoom door een methoxylgroep te vervangen. Hiertoe werd het esterchloride met een oplossing van natriummethylaat in methylalcohol behandeld. Bij gewone temperatuur heeft er maar een

geringe werking plaats en mocht het mij niet gelukken de aanwezigheid van den dimethylester aan te toonen. Bij iets hogere temperatuur was de reactie veel heftiger en begon de alcohol zelfs te koken; ook hier kon geen dimethylester aangetoond worden. Bij onderzoek bleek een vrij belangrijke hoeveelheid esterzuur gevormd te zijn, dat als esterbariumzout afgezonderd werd. Door n.l. het afgescheiden chloornatrium en esternatriumzout in methylalcohol op te lossen en deze oplossing met chloorwaterstof te verzadigen kon het chloornatrium afgefiltreerd worden. Vervolgens werd door een luchtstroom onder verwarmen de chloorwaterstof verdreven en daarop met in methylalcohol opgeslibd bariumcarbonaat onder verwarmen geneutraliseerd, afgefiltreerd en de oplossing in vacuo tot droog ingedampt.

Een bariumbepaling in deze vaste massa gaf het volgende resultaat:

Esterbariumzout 270,4 mgr.

Gevonden BaSO_4 125,3 mgr. of 27,28 % Ba.

Berekend voor $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{S})_2\text{Ba}$: 27,50 % Ba.

Het sulfonchloride-carboonzuur.

Nu de werking van alcohol besproken is, komen we aan die van water op het dichloride. Afhankelijk van

de omstandigheden worden hier één of twee chlooratomen door een hydroxylgroep vervangen, waarbij dan het sulfonchloride-isoboterzuur of het sulfonisoboterzuur ontstaat.

Laat men n.l. het dichloride in een fleschje staan, terwijl er een stukje papier tusschen den stop gestoken is, en er zoo de vochtigheid van de atmosfeer op inwerken, dan zet zich na een paar weken een kristallijne massa tegen den wand af. Is de lucht niet te vochtig en de temperatuur niet te hoog, dan is de afgezette stof, zooals uit de onderstaande analyses volgt, het halfchloride; wordt het dichloride daarentegen met een druppel water geschud of is de atmosfeer zeer vochtig en warm dan zet zich het sulfonzuur af (zie bladz. 42).

De sterkere binding van het chlooratoom van de sulfonchloridefunctie in aanmerking nemend, mag hier gerust aangenomen worden, dat het chlooratoom in het halfchloride zich aan de sulfongroep bevindt en het chlooratoom aan de carbonylgroep vervangen is.

Het halfchloride werd uit het chloride genomen en in een exsiccator op een poreus bord van het aanhangende dichloride bevrijd.

Het smelt bij 134° onder ontleding.

Analyse.

Koolstof- en waterstofbepaling.

De verbranding werd uitgevoerd in een elektrischen elementair-analyse oven, met koperoxyde en voorgelegde zilveren spiraal.

Halfchloride 239,3 mgr.

Gevonden CO_2 228,1 mgr. of 26,00 % C.

Gevonden H_2O 82,1 mgr. of 3,81 % H.

Chloorbepaling:

Halfchloride 226,2 mgr.

Gevonden AgCl 175,3 mgr. of 19,16 % Cl.

	Gevonden.	Berekend voor $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{SCL}$.
C.	26,00 %	25,73 %
H.	3,81 %	3 79 %.
Cl.	19,16 %	19,00 %.

BESPREKING DER RESULTATEN.

HOOFDSTUK IV.

Vormingswijzen.

Vooreerst een en ander over de vorming van het sulfonisoboterzuur en in het algemeen van de aliphatische monosulfon-monocarboonzuren. Wanneer we nagaan op welke wijze deze lichamen gewoonlijk verkregen zijn, zoo kunnen we de vormingswijzen in de volgende hoofdtypen indeelen.

1. Door direkte sulfureering met rookend zwavelzuur. Gewoonlijk zijn de resultaten niet mooi, daar er oxydatie optreedt, waardoor de opbrengst zeer benadeeld wordt. Er ontstaan α -sulfonzuren.

2. Door dubbele omzetting van de gehalogeneerde vetzuren met neutrale sulfieten. Veelal zijn de opbrengsten vrij goed; gemeenlijk komt de sulfongroep op de plaats, waar het halogeenatoom zich bevond. Een eigenaardig geval doet zich evenwel voor bij het isoboterzuur. Zooals ANDREASCH opgeeft en zooals bij het voorafgaande on-

derzoek ook bleek, (zie bladz. 36) ontstond door omzetting van α -broomisoboterzuur met ammoniumsulfiet geen α -sulfonzuur, of althans in zeer geringe hoeveelheid. Daar met de andere vormingswijzen (met zwavelzuuranhydride; met chloorsulfonzuur; uit het anhydride met zwavelzuur) uit de overige onderzochte aliphatische monocarboonzuren steeds α -sulfonzuren verkregen werden, en bij het isoboterzuur bovendien de waterstof van het tertiaire koolstofatoom zeer reaktief is, zoo mag men ook hier bij die reactie's het α -sulfonisoboterzuur verwachten. Waarschijnlijk moet dus de inwerking van ammoniumsulfiet op α -broomisoboterzuur opgevat worden als een onttrekking van broomwaterstof onder invloed van het ammoniumsulfiet, bevorderd door de plaats van het broomatoom aan het tertiaire koolstofatoom, en daarop volgende additie aan den dubbelen band, waarbij dan een β -sulfonzuur zou kunnen geboren worden. Misschien heeft tegelijkertijd ook dubbele omzetting plaats, zoodat zoowel het α - als het β -sulfonzuur ontstaat; terwijl de hoeveelheid, die van ieder van beiden gevormd wordt, afhankelijk kan zijn van de omstandigheden, waaronder de reactie plaats grijpt.

3. Additie van zure sulfieten aan onverzadigde vetzuren.

Deze methode werd toegepast bij de vorming van het sulfonpropionzuur, het sulfonboterzuur, het methyla-

thylsulfonazijnzuur, en het methylpropylsulfonazijnzuur en gaf n.l. bij de eerste twee lichamen zoowel de α - als de β -verbinding. Het zou van belang kunnen zijn eens na te gaan of dit ook bij de andere zuren het geval is en waarvan dit afhangt; en of wellicht de verschillende sulfieten daarbij een rol spelen.

4. Oxydatie van lichamen, die reeds zwavel bevatten.

5. De omzetting van de vetzuuranhydriden met zwavelzuur; van de vetzuurchloriden met zwavelzuur of zilversulfaat, en de inwerking van chloorsulfonzuur op de vetzuren.

Deze laatste methoden wil ik nog wat uitgebreider bespreken. Wat de omzetting van de vetzuuranhydriden betreft, moet dan vooreerst in herinnering gebracht worden; hoe FRANCHIMONT ¹⁾ deze hoogst merkwaardige vormingswijze ontdekte. Bij de acetylering van de cellulose met azijnzuuranhydride en zwavelzuur, zocht hij naar de bijprodukten en dampte daarvoor de waterige vloeistof, waarmede de oplossing van cellulose in, met zwavelzuur vermengd, azijnzuuranhydride was neergeslagen, in tot op een klein volumen en voegde vervolgens bariumacetaat toe om het zwavelzuur neer te slaan. Tot zijn groote verwondering ontstond er geen neerslag

¹⁾ FRANCHIMONT. Verslagen en mededeelingen der Kon. Akad. van Wetensch. 1881.

van bariumsulfaat, maar na verdere verdamping werd een in kleine schubjes of plaatjes gekristalliseerd bariumzout verkregen. Dit bariumzout bleek het sulfonazijnzuur-bariumzout van MELSSENS te zijn. Het verloop van deze reactie is nog niet geheel opgehelderd. FRANCHIMONT meent, dat als eerste produkt mono- of diacetylzwavelzuur ontstaan zou; terwijl de vorming van het sulfonazijnzuur op rekening gesteld moet worden van de temperatuursverhoging. Met deze opvatting ben ik het in hoofdzaak eens; evenwel moet m.i. als tusschenprodukt een diacetylzwavelzuur aangenomen worden, ontstaan uit het eerst gevormde monoacetylzwavelzuur. Van de geheele vormingswijze zou ik de volgende voorstelling willen geven:

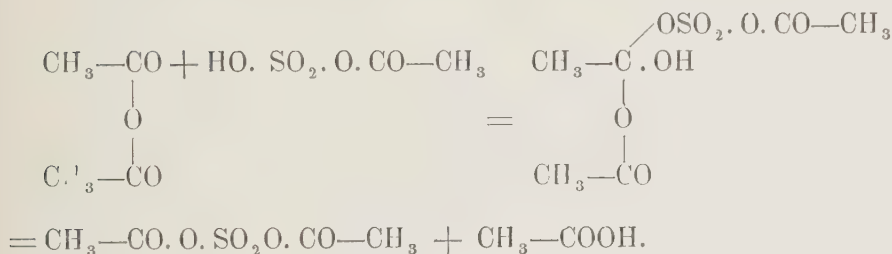
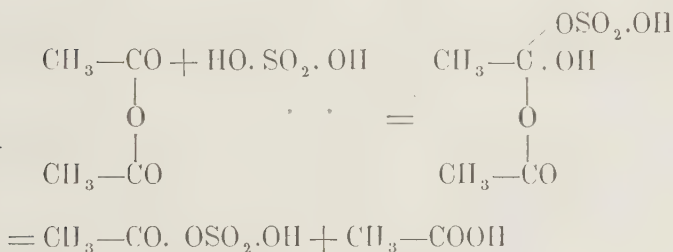
Als reactieprodukt van het zwavelzuur op het azijnzuuranhydride (gemakshalve neem ik het azijnzuur als voorbeeld) neem ik aan het diacetylzwavelzuur. Wordt dit verwarmd, zoo heeft er een moleculaire atoomverschuiving plaats en legt het zich om in het acetyl-sulfonazijnzuur. Brengt men dit in water, zoo splitst het zich in sulfonazijnzuur en azijnzuur.

De vorming van het diacetylzwavelzuur, meen ik dat aldus plaats vindt:

Het molekuul zwavelzuur addeert zich aan de CO-groep van een molekuul azijnzuuranhydride op dezelfde wijze

als de additie van zure sulfieten aan ketonen. Er splitst zich nu één molekuul azijnzuur af. Het hierdoor ontstane molekuul mono-acetylzwavelzuur addeert zich onmiddellijk aan een tweede molekuul azijnzuuranhydride en ook hier wordt één molekuul azijnzuur afgesplitst. Hierdoor is dan het diacetylzwavelzuur geboren.

In formule aldus:



Wordt nu dit laatste verwarmd, zoo zet het zich om in acetylsulfonazijnzuur. Aldus:



Dit acetylsulfonazijnzuur splitst zich nu met water in sulfonazijnzuur en azijnzuur. Van deze laatste reactie, n.l. van den overgang van het diacetylzwavelzuur in het acetylsulfonazijnzuur, bestaan meer voorbeelden. KÄMMERER en CARIUS¹⁾ deelen mee, dat zij sulfonazijnzuur verkregen hebben door inwerking van twee molekulen acetylchloride op één molekuul zilversulfaat bij verwarmen. Evenals zij moeten we het diacetylzwavelzuur wel als tusschenprodukt aannemen, dat door verwarmen in het acetylsulfonazijnzuur omgezet wordt. Ze brachten het reactieprodukt in water, waardoor sulfonazijnzuur en azijnzuur ontstond. Dezelfde reactie had plaats met benzoylchloride en zilversulfaat. Een dergelijke reactie treffen we aan bij de vorming van het *m*-sulfonbenzoëzuur uit benzoylchloride en zwavelzuur²⁾. Hierbij treedt sterke chloorwaterstofontwikkeling op en scheidt zich benzoëzuur af, zoodra het reactieprodukt in water gebracht wordt, terwijl het *m*-sulfonbenzoëzuur in de oplossing blijft. We moeten dus ook hier wel tot een dibenzoylzwavelzuur besluiten als tusschenprodukt. FRANCHIMONT³⁾ meent, dat het vermoeden van OPPENHEIM, dat er bij de werking van acetylchloride op zwavelzuur, chloorwaterstof

¹⁾ KÄMMERER en CARIUS. ANN. 131, p. 153.

²⁾ OPPENHEIM, B.B. 3, p. 736.

³⁾ FRANCHIMONT. Kon. Akad., 1881.

en acetylzwavelzuur zou ontstaan, niet juist is. Hij liet n.l. acetylchloride en zwavelzuur in verschillende verhoudingen op elkaar inwerken, verwarmde dan op 100° en leidde een drogen luchtstroom door om de chloorwaterstof te verwijderen. Het residu werd in water gebracht, en hierin zwavelzuur bepaald. Hij vond veel minder dan voor acetylzwavelzuur noodig was. Hieruit blijkt dus, dat waarschijnlijk omzetting plaats gevonden had in sulfonazijnzuur. Ten slotte wil ik nog wijzen op de omzetting van het phenolzwavelzuurkalium in phenol-sulfonzuurkalium bij verwarmen. We zien dus, dat een zwavelzuurderivaat zich gemakkelijk om kan zetten in een sulfonzuur.

Wat nu de omlegging betreft van het diacetylzwavelzuur in acetylsulfonazijnzuur, zoo doet zich onmiddellijk de vraag voor of de aanname van het diacetylzwavelzuur, dat toch nog niet afgezonderd is, noodzakelijk is voor de vorming van het sulfonazijnzuur en of we ter verklaring der feiten niet kunnen volstaan met een mono-acetylzwavelzuur, dat zich dan zou omleggen in sulfonazijnzuur. Om dit na te gaan werd isoboterzuuranhydride bij kleine hoeveelheden tegelijk onder omschudden gebracht in een groote overmaat sterk zwavelzuur, (zie bladz. 38); is de boven gegeven voorstelling, dat als eerste produkt het mono-acylderivaat

ontstaan moet, juist, zoo moet het isoboterzuuranhydride geheel in het mono-isobutyrylzwavelzuur overgaan. Is daarenboven het mono-isobutyrylzwavelzuur voldoende om de omzetting in het sulfonzuur te verkrijgen, zoo zou dus hier een dubbele opbrengst aan sulfonzuur van de gewone verwacht mogen worden. Onder het toevoegen van het anhydride aan het zwavelzuur werd dit laatste warm en kleurde zich, er had dus reactie plaats. Gelijk medegedeeld werd, was er geen spoor sulfonzuur ontstaan. Hieruit zou ik dus willen besluiten: vooreerst, dat het anhydride geheel in mono-acylzwavelzuur omgezet was, en in de tweede plaats, dat voor de vorming van het sulfonzuur inderdaad een diacylzwavelzuur vereischt wordt. Hierdoor is dan tevens opgehelderd waarom op één molekuul zwavelzuur twee molekulen anhydride noodig zijn, daar slechts in het laatste geval een diacylzwavelzuur geboren kan worden. Geheel in overeenstemming hiermede is de werking van het zwavelzuur op het isobutyrylchloride. Brengt men deze bijeen, zóó, dat op twee molekulen chloride één molekuul zwavelzuur aanwezig is, dan is na verwarming op een waterbad gedurende eenige dagen geen zwavelzuur meer aan te toonen in het reactieprodukt. Brengt men daarentegen de stoffen in aequimoleculaire hoeveelheden bijeen, dan wordt vooreerst

het zwavelzuur niet opgebruikt en gaat bovendien de opbrengst aan sulfonzuur sterk achteruit.

Ook hier schijnt dus een diacylzwavelzuur noodig voor de omzetting in het sulfonzuur.

Door deze intramoleculaire atoomverschuiving laat zich ook het ontstaan van sulfonzuren door inwerking van chloorsulfonzuur op carboonzuren beter verklaren, dan door de oude opvatting, dat chloorsulfonzuur op de vetzuren inwerkt op een, op de α -plaatsstaand, waterstofatoom.

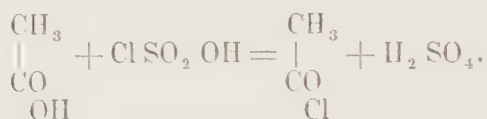
Men zou kunnen aannemen, dat het chlooratoom van het chloorsulfonzuur uittrad met de waterstof van de carboxylgroep, zoodat dus de werking zou bestaan uit de vorming van een gemengd zuuranhydride, uit een zuur en een zuurchloride, en hierop volgende verschuiving van de zwavelzuurrest. Dit kan echter niet wanneer, zooals uit het voorafgaande onderzoek schijnt te volgen, voor den overgang in het sulfonzuur een diacylzwavelzuur noodig is.

Bovendien is het ook niet waarschijnlijk, dat het chlooratoom van het chloorsulfonzuur met de carboxylwaterstof uit zou treden, daar dit chlooratoom zeer vast aan de zwavel verbonden is; vooreerst volgt dit reeds hieruit, dat in het chloorsulfonzuur zelf een hydroxylgroep en een chlooratoom aan hetzelfde zwavel-

atoom staan zonder op elkaar te werken; en nog sterker uit het bestaan van zouten van het chloorsulfonzuur, waar dus het waterstofatoom door een metaal vervangen is.

Mij lijkt het waarschijnlijk, dat de reactie begint met een dubbele omzetting, zóó dat als eerste produkten acetylchloride (om het azijnzuur weer als voorbeeld te nemen) en zwavelzuur ontstaan.

Aldus:



De verdere reactie komt dan weer neer op de werking van zwavelzuur op chloriden, die reeds boven besproken werd.

Dat deze opvatting, hoe vreemd zij op het eerste gezicht ook moge schijnen, niet geheel uit de lucht gegrepen is, volgt uit een fransch patent ¹⁾. Ter bereiding van carboonzuuranhydriden of chloriden geeft de Badische aniline- en sodafabriek een voorschrift, om chloorsulfonzure zouten te laten inwerken op carboonzuren of carboonzure zouten. Werkt hierbij b.v. één molekuul chloorsulfonzuurnatrium op twee molekulen natrium-acetaat of ijsazijn, zoo destilleert bij verwarming azijn-

¹⁾ Franz. Pat., 328120 van 27 Okt. 1902. Badische Anilin- und Soda Fabrik. Chem. Zeit. 28 p. 327.

zuuranhydride over; terwijl bij een groote overmaat chloorsulfonzuurnatrium acetylchloride gedurende de reactie overdestilleert. In het laatste geval ontstaat waarschijnlijk het eerste reactieproduct, terwijl in het eerste het anhydride ontstaat door inwerking van het chloride op het zuur of het zout.

Esters.

Wat de esterificering betreft van het sulfonisoboterzuur, zoo verloopt deze vrijwel op dezelfde wijze als die van het *m*-sulfonbenzoëzuur¹⁾. In het experimentele gedeelte werd er reeds op gewezen hoe de esterbereiding voor een groot deel beheerscht wordt door de eigenschap van sulfonzure esters om door alcohol verzeept te worden.

Bij de bereiding van den dimethylester, uit het neutrale zilverzout met joodmethyl, werd een vast bijproduct verkregen, dat bij analyse de samenstelling van een esterzuur bleek te hebben en het Smp. 89° had. Het was niet hygroscopisch en liet zich uit

¹⁾ WEGSCHEIDER en FURCHT. Mon. 23. p. 1093.

benzol omkristalliseeren. Daar het zoowel wat uiterlijk, hygroscopiciteit en smeltpunt aangaat, overeenstemt met het esterzuur verkregen door omzetting van het zure zilverzout met joodmethyl, zoo moet ook aan dit bijproduct de samenstelling van het esterzuur met geësterificeerde sulfongroep, dus van het sulfonestercarboonzuur (volgens WEGSCHEIDER het α -esterzuur) toegekend worden. Dit stemt dus geheel overeen met de door WEGSCHEIDER en FURCHT gedane waarneming bij de omzetting van het *m*-sulfonbenzoëzuurzilver met joodmethyl. Ook hunne verklaring voor het ontstaan ervan is hier van kracht. Door geringe sporen vocht ontstaat een weinig joodwaterstof, waardoor neutraal zilverzout omgezet wordt in zuur zilverzout, dat met joodmethyl het esterzuur geeft.

Ditzelfde esterzuur werd verkregen uit den dimethylester, die eenige maanden in een niet goed sluitend fleschje had gestaan. Door de vochtigheid van de atmosfeer schijnt dus de carboonestergroep verzeept te zijn.

Verder werd de sulfonzure carboonester, zooals te verwachten was, verkregen door verwarming van den dimethylester met drogen methylalcohol. Hier is dus de carboxylgroep geësterificeerd gebleven.

Leidt men in een oplossing van den dimethylester in

benzol droog ammoniakgas, dan treedt de reuk van methylamine op, en ontstaat het esterammoniumzout, waarin dus ook weer de carboxylgroep de methylgroep draagt, daar de esters van anorganische zuren met ammoniak de ammoniumzouten nevens amine geven.

Ten slotte wil ik er nog even de aandacht op vestigen, dat het esterzuur met de vrije sulfongroep zeer hygroscopisch is, terwijl het isomere esterzuur deze eigenschap mist.

Eindelijk moet bij het vaststellen van de constitutie van de esterzuren aan de mogelijkheid gedacht worden, dat er onder sommige omstandigheden intramoleculaire atoomverschuiving zou kunnen plaats vinden.

Chloriden.

Bij de inwerking van phosphorpentachloride op het sulfonisoboterzuurnatrium ontstaan drie produkten; bij lage temperatuur, en wanneer door het gebruik van een oplosmiddel iedere temperatuursverhoging voorkomen wordt, ontstaat het chloride-anhydride; bij iets hogere temperatuur ontstaat het dichloride; terwijl bij nog hogere temperatuur sterke chloorwaterstofontwikkeling optreedt, wat dus wijst op de vor-

ming van een gechloord dichloride. Bij deze laatste reaktie treedt gewoonlijk een vrij belangrijke hoeveelheid van het chloride-anhydride op, wat m. i. toegeschreven moet worden aan gebrek aan phosphorpentachloride, dat verbruikt is voor de vorming van een gechloord derivaat.

Uit de werking van den methylalcohol op het chloride bleek, dat het chlooratoom van de sulfongroep hierdoor zelfs op 100° niet of slechts in zeer ondergeschikte mate aangegrepen wordt; terwijl het carbonylchlooratoom reeds bij de gewone temperatuur wordt vervangen. Ook is dat chlooratoom bestendiger dan dat van de carbonylgroep tegenover de vochtigheid van de atmosfeer, waardoor ook weer het carbonylchlooratoom gemakkelijk omgezet wordt, en het chloridezuur ontstaat.

Wordt de werking van den methylalcohol op de sulfonchloride-functie door natriummethylaat ondersteund, dan ontstaat ineens de vrije sulfonzuurgroep. Het ester-chloride gaat dan over in het esterzuur.

De smeltpunten.

Nu een en ander over de gevonden smeltpunten.

Gevonden werd:

$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CSO}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CSO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{COCl} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CSO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CSO}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CSO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Smp. 4°	— 10°	21,5°	90°	134°
dimethyl- ester.	dichloride.	sulfonchloride- carboonester.	sulfonester- carboonzuur.	sulfonchloride- carboonzuur.

Oppervlakkig zou men verwachten, dat het smeltpunt van den chloride-ester (21,5°) zou liggen tusschen die van den dimethylester (4°) en van het dichloride (-10°), terwijl toch het tegendeel waar is. Beschouwt men echter de zaak nauwkeuriger, dan komt men tot een ander inzicht. Vooreerst lette men er op, dat het smeltpunt van het chloridezuur (134°) hooger ligt dan dat van het esterzuur (90°) en men dus mag verwachten, dat het smeltpunt van den chloride-ester hooger zal liggen, dan dat van den dimethylester. Het blijkt, dat hier de vervanging aan de sulfongroep van een methoxylgroep door een chlooratoom een verhooging van het smeltpunt ten gevolge heeft. Dit komt meer voor bij aromatische sulfonzuren. B.v.:

p-chlorbenzolsulfonzuurmethyl Smp. 50,5° -chloride Smp. 53°
p-broombenzolsulfonzuurmethyl Smp. 60° -chloride Smp. 75°

Gaan we nu na, hoe het gesteld is bij de vervanging van de methoxylgroep aan de carbonylgroep door een chlooratoom, zoo zien we, dat hier juist het smeltpunt verlaagd wordt. B.v.:

palmitinezuurmethyl	Smp. 28°	-chloride Smp. 12°.
stearinezuurmethyl	Smp. 38°	-chloride Smp. 23°.
lignocerinezuurmethyl	Smp. 56°	-chloride Smp. 49°.

Hieruit volgt dus de waarschijnlijkheid, dat ook het dichloride lager zal smelten dan de chloride-ester, wat ook het geval is.

Overigens volgen de smeltpunten de bekende regels, dat bij carboonzuren, zoowel de methylester als de chloriden lager smelten dan de zuren zelf.

De refraktieconstante volgt dezelfde volgorde als het smeltpunt, nl.:

Dimethylester $C = 91,814$ dichloride $C = 89,654$ chloride-ester $C = 92,000$.

Zoodat ook de chloride-ester de hoogste refraktieconstante heeft.

Een en ander in het kort samenvattend zien we, dat de sulfongroep in het sulfonisoboterzuur de hygroscopische eigenschappen van het zwavelzuur behouden heeft; dat bij de esterificering de sulfongroep zich in

hoofdzaak gedraagt als de sulfongroep in de aromatische sulfonzuren; de sulfonzure ester wordt ook hier door alcohol verzeept; door koken met water schijnt de sulfongroep, al is het ook niet in sterke mate, afgesplitst te worden; verder is de chloridefunctie aan de sulfongroep bestendiger dan aan de carbonylgroep; zoowel door alcohol als door water wordt eerst het chloora-
toom van de carbonylgroep omgezet.

Aangezien het mijn voornemen is dit onderzoek nog in verschillende richting voort te zetten, hoop ik, dat men mij dit onderwerp nog eenigen tijd zal overlaten.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De meening van BEHREND en ROTH (Ann. 331 p. 359), dat de birotatie van watervrije glucose in pyridine-oplossing alle hydraat-theorieën weerlegt, is niet voldoende door hun onderzoek vastgesteld.

II.

De door REMSEN (Am. Chem. Journ. 30 p. 247) aangevoerde feiten omtrent de ontzettingen van de isomere orthosulfonbenzoëzuurchloriden rechtvaardigen niet voldoende de, door hem getrokken, conclusiën omtrent hun constitutie.

III.

De oxydatie van benzalsulfonboterzuur tot benzaldehyde, koolzuur en propionzuur bewijst niet de plaats van de sulfongroep.

(KÖHLER Am. Chem. Journ. 31 p. 245.)

IV.

Uit de proeven van KRAFFT (BB. 36 p. 4343) volgt niet, dat trilaurine in laurierolie en evenmin, dat trimyristine in muskaatboter voorkomt.

V.

Uit het onderzoek van STOCK en KÜCHLER (BB. 36 p. 4336) volgt, dat THOMSEN (Zeitschr. An. Chem. 34 p. 187) geen koolstofmonosulfide verkregen kan hebben.

VI.

De methoxylbepaling volgens de gewijzigde methode ZEISEL-GREGOR (Mon. 19 p. 116) kan niet dienen ter quantitative bepaling van methoxylgroepen.

VII.

Na de onderzoekingen van MICHAËLIS, PITCH en AREND (Ann. 310 p. 45 en 314 p. 259) kan niet meer getwijfeld worden aan het bestaan van het phosphorsuboxyde.

VIII.

De methoden ter salpeter- of salpeterzuurbepaling, welke berusten op reductie tot ammoniak, zijn verre te verkiezen boven de oude bepaling van SCHLÖSING.

IX.

Waar in de Nederlandsche Pharmacopee met volumetrisch zuur en volumetrisch alkali normale oplossingen bedoeld worden, is het af te keuren, dat met volumetrisch zilver 1/10 normaal zilvernitraatoplossing bedoeld wordt en zoo met het decimaal-volumetrisch zilver 1/100 normaal zilvernitraatoplossing.

X.

De onderzoekingen over de oplosbaarheid der mengsels van kopersulfaat en natriumsulfaat in water door MASSOL en MALDES (C. R. 1901 p. 287) zijn zeer eenvoudig aan de hand der fasenleer te verklaren.

XI.

De formule van EYKMAN voor de refraktieconstante verdient aanbeveling boven die van GLADSTONE, LORENTZ en LORENZ.

XII.

De wet van de perken geldt alleen bij de werking van die centripetale krachten, welke zich met oneindig groote snelheid voortplanten.

XIII.

Vrijstelling van invoerrecht op apparaten en chemikaliën voor rijkslaboratoria verdient ernstige overweging.

INHOUD.

	Bladz.
INLEIDING	1
LITERATUUROVERZICHT	4
HOOFDSTUK I	4
De aliphatische monosulfon-monocarboonzuren	4
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	34
HOOFDSTUK II	34
1. Uitgangsmateriaal.	34
2. Bereiding van het sulfonisoboterzuur	36
3. Het sulfonzuur.	41
4. De zouten	44
HOOFDSTUK III.	52
1. De esters.	52
De dimethylester.	54
Eigenschappen	60
De sulfonzure carboonester.	63
Het sulfonestercarboonzuur.	64

2. De inwerking van phosphorpentachloride op sul-	
fonisoboterzuurnatrium	67
Het dichloride.	68
Het sulfonanhydride carboonchloride	75
De sulfonchloride-carboonester	79
Het sulfonchloride-carboonzuur.	84
 BESPREKING DER RESULTATEN.	 87
HOOFDSTUK IV.	87
Vormingswijzen	87
Esters	97
Chloriden	99
De smeltpunten	101
